

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Control de los efectos de los iones metálicos Cu (II) y Cr (III)
sobre los lodos activos mediante su eliminación con sepiolita**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Jesús Martín Soldevilla

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química

TP
1988
058



x-53-044291-3

**CONTROL DE LOS EFECTOS DE LOS IONES
METALICOS Cu(II) y Cr(III) SOBRE LOS LODOS
ACTIVOS MEDIANTE SU ELIMINACION CON
SEPIOLITA**

M.^a Jesús Martín Soldevilla

Madrid, 1988



Colección Tesis Doctorales. N.º 58/88

© M.ª Jesús Martín Soldevilla

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 - 28015 Madrid
Madrid, 1988
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-3786-1988**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE QUÍMICA

CONTROL DE LOS EFECTOS DE LOS IONES METÁLICOS
Cu(II) Y Cr(III) SOBRE LOS LODOS ACTIVOS
MEDIANTE SU ELIMINACIÓN CON SEPIOLITA

MEMORIA
para optar al grado de
Doctor en Química
por
M^º JESÚS MARTÍN SOLDEVILLA

Madrid, 1986

El presente trabajo ha sido efectuado en -
los laboratorios del Dpto. de Química Industrial
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Univer-
sidad Complutense de Madrid, por iniciativa y ba-
jo la dirección de su catedrático, profesor Dr.
D. Julio Tijero Miquel, a quien deseo expresar
mi más profundo y sincero agradecimiento.

Mi gratitud también al profesor Dr. D. Fer-
nando Mirada Coronel por la inestimable ayuda -
prestada en la dirección inmediata de este traba-
jo.

Asímismo agradezco al Excmo. Ayuntamiento de
Madrid y a D. José Antonio Moreno las facilidades
concedidas para la recogida de los lodos emplea-
dos.

Finalmente, agradezco a todos los compañeros
del Departamento su inapreciable colaboración y
a D^a. M^a Jesús Morillo Medina el interés con que
ha mecanografiado el texto definitivo. Mi agrade-
cimiento, además, a D^a. Carmen Fugarolas y a todas
aquellas personas que con sus ánimos y consejos
me ayudaron a lo largo de estos años.

INDICE

I N D I C E

I.-	<u>INTRODUCCION</u>	1
II.-	<u>ANTECEDENTES</u>	6
III.-	<u>EL SISTEMA DE LODOS ACTIVOS COMO TRATAMIENTO SECUNDA- RIO DE AGUAS RESIDUALES</u>	12
	3.1.- ASPECTOS CINETICOS	16
	3.2.- SISTEMAS INDUSTRIALES	23
IV.-	<u>ADSORCION COMO METODO DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESI- DUALES CONTAMINADAS POR METALES PESADOS</u>	28
	4.1.- FUNDAMENTOS DE LA ADSORCION EN DISOLUCION ACUOSA	30
	4.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCION	31
	4.3.- EQUILIBRIO DE ADSORCION	33
	4.4.- TECNOLOGIA DE LA ADSORCION	39
V.-	<u>ELIMINACION DE METALES PESADOS POR LODOS ACTIVOS. SEPIOLITA Y LODOS ACTIVOS-SEPIOLITA</u>	41
	5.1.- SEPIOLITA COMO ADSORBENTE. CARACTERISTICAS	42
	5.2.- INFLUENCIA DE LA EDAD DEL LODO EN LA ELIMINA- CION DE METALES PESADOS	47
	5.3.- ELIMINACION DE METALES PESADOS EN EL PROCESO DE LODOS ACTIVOS	51
	5.4.- MECANISMOS DE ELIMINACION DE METAL POR SILICA- TOS NATURALES EN UN SISTEMA QUE CONTIENE MATE- RIA ORGANICA	54

VI.-	<u>PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL</u>	58
6.1.-	ESQUEMA GENERAL DE TRABAJO	58
6.2.-	DESCRIPCION DE LA INSTALACION EXPERIMENTAL ...	62
6.3.-	PREPARACION DE LAS AGUAS RESIDUALES	64
6.4.-	PROPIEDADES CONTAMINANTES CONTROLADAS Y METODOS DE ANALISIS	65
VII.-	<u>RESULTADOS, INTERPRETACION Y DISCUSION</u>	70
7.1.-	EXPERIMENTOS EN DISCONTINUO	70
7.1.1.-	<u>Ensayos con lodos activos</u>	70
7.1.2.-	<u>Eliminación de los iones cobre(II) y cromo(III) con sepiolita</u>	90
7.1.3.-	<u>Ensayos en tanque de agitación del sistema lodo-sepiolita-metal</u>	104
7.2.-	EXPERIMENTOS EN PLANTA PILOTO	120
7.2.1.-	<u>Influencia de los metales pesados sobre la eficacia depuradora</u>	120
7.2.2.-	<u>Efecto sobre la sedimentabilidad</u>	141
7.2.3.-	<u>Efecto sobre la captación de los metales por los lodos activos</u>	144
7.3.-	ESTUDIO ECONOMICO COMPARATIVO DEL PROCEDI- MIENTO PROPUESTO	156
VIII.-	<u>CONCLUSIONES</u>	160
IX.-	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	162
	<u>APENDICE</u>	173

INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

El tratamiento conjunto de efluentes hídricos de orígenes urbano e industrial, en la misma depuradora, constituye una tendencia que se viene imponiendo en los últimos años en los países de mayor desarrollo tecnológico e industrial.

Esta tendencia al tratamiento integrado es una respuesta a los imperativos de mayor eficacia, junto a razones de economía de escala y de organización y gestión de redes de vertido.

Las plantas de tratamiento integrado se estructuran en torno a las unidades de depuración biológica, ya que constituyen el método más general de tratamiento y, además, el proceso total de depuración está, en gran medida, condicionado a estas etapas.

Los procesos de lodos activos son, a su vez, los más empleados en la depuración biológica por su eficacia, por el espacio comparativamente reducido que requieren y por su facilidad de operación y control.

La finalidad primordial de las unidades de lodos activos es la eliminación total o parcial de la materia biodegradable presente en el agua, ya sea disuelta o en suspensión coloidal no decantable por la acción de los microorganismos integrantes del lodo activo.

Confluyen diversos y complejos mecanismos que, finalmente, conducen a los últimos productos catabólicos y a sólidos sedimentables, separables fácilmente por decantación.

Los microorganismos integrantes de la biomasa corresponden a muy diversas jerarquías taxonómicas: bacterias, hongos, algas, protozoos, crustáceos, rotíferos, etc.

En estos sistemas las bacterias son las más importantes por su proporción másica y por ser responsables de la mayoría de los procesos metabólicos de eliminación de la materia orgánica presente en las aguas alimentadas a la unidad biológica.

Alcanzado el estado de activación del lodo, su eficacia depuradora dependerá de la naturaleza y concentración de la biomasa que lo constituye, que -a su vez- está influenciada por las condiciones básicas de operación: pH, concentración de oxígeno disuelto y temperatura.

Conviene destacar aquí dos aspectos muy conocidos:

- El lodo es un sistema biológicamente dinámico: Su activación es consecuencia de procesos mutagénicos y proliferación selectiva de aquellas especies o cepas más aptas para metabolizar el sustrato orgánico en las condiciones de operación establecidas.
- La presencia de ciertas sustancias con efectos tóxicos para los microorganismos puede inhibir los procesos biológicos de depuración.

Se comprende con ellos los principales problemas que plantea el tratamiento integrado de aguas residuales, originado por la presencia de sustancias tóxicas en la corriente a depurar, y por las modificaciones que suponen algunos vertidos industriales discontinuos que pueden modificar muy apreciablemente un sistema cuya recuperación requerirá un dilatado periodo.

Entre dichas sustancias tóxicas cabe resaltar los metales pesados, que se encuentran presentes en forma iónica en las aguas residuales de numerosas industrias. Son, por este motivo, por sus efectos sobre los procesos biológicos de depuración y su toxicidad sobre los sistemas acuáticos, los contaminantes cuyo estudio merece la mayor atención.

Para la eliminación de los metales pesados de las aguas residuales se vienen empleando diversos tratamientos, entre ellos, precipitación, cambio iónico, extracción de los organometálicos formados con agentes secuestrantes, cementación, adsorción.

En el presente trabajo se propone un procedimiento innovador que consiste en la incorporación de adsorbentes en las propias unidades biológicas.

A diferencia de un estudio convencional de tratamiento terciario de adsorción de aguas residuales, el procedimiento que se propone en esta Memoria ha exigido profundizar en la dinámica de los sistemas biológicos de lodos activos y la determinación de las interacciones que se presentan no sólo entre el ión metálico y el adsorbente, sino los más complejos que tienen lugar entre el sustrato biodegradable, la masa celular constituyente del lodo activo, los iones metálicos y el adsorbente incorporado.

Para ello, en el programa experimental se incluyen las variables que determinan la operación de las unidades biológicas convencionales, junto a las propias del tratamiento propuesto, a fin de determinar la eficacia conjunta respecto a depuración biológica y la eliminación de metales.

Conviene hacer notar que la modificación propuesta trata de dosificar a la unidad biológica la proporción adecuada de adsorbente. No obstante, para conocer y, en consecuencia, poder controlar la operación de la unidad de lodos activos, ha sido preciso un completo estudio que se inicia con la selección del adsorbente.

Tras un estudio bibliográfico de las características de los adsorbentes empleados en depuración de aguas se seleccionaron las sepiolitas activadas -tierra de Tolsa-, cuya relación eficacia coste es elevada. El bajo coste del adsorbente, unido al empleo de instalaciones ya existentes, con ligeras modificaciones para la dosificación y extracción del sólido, reducen la incidencia económica del tratamiento.

La elección de las sepiolitas activadas como adsorbente se efectuó atendiendo a distintas razones. En primer lugar, a su elevada capacidad para la captación de metales pesados, de numerosos compuestos orgánicos tóxicos y de complejos organometálicos.

En segundo lugar, a su bajo precio y gran disponibilidad en nuestro país, que potenciarán la explotación y comercialización de nuestras reservas.

- 4 -

El objetivo general del trabajo es sentar las bases científicas y técnicas para la eliminación de los metales pesados mediante sepiolitas en las unidades de lodos activos.

La experimentación se ha centrado en dos de los iones metálicos de mayor trascendencia por su abundancia y efectos: el Cu(II) y el Cr(III) .

Para poder interpretar adecuadamente los mecanismos de eliminación que se producen en el procedimiento de depuración propuesto se estudió inicialmente la adsorción de los iones metálicos sobre la sepiolita.

Análogamente se procedió al estudio de la retención de metales por los lodos activos.

Una vez conocido el comportamiento de ambos sistemas, se pasó a estudiar, en discontinuo, el constituido por lodo activo-sepiolita-ión metálico.

En una fase previa a este trabajo se determinaron las condiciones óptimas de operación de las unidades de tratamiento biológico por lodos activos.

Caracterizado el sistema mediante los ensayos en discontinuo, y establecidas las condiciones óptimas de operación respecto a la eliminación de materia orgánica, se pasó al estudio del proceso de depuración propuesto. Esta parte de la experimentación se efectuó en continuo y planta piloto, en condiciones de simulación de los procesos reales de depuración.

A lo largo de los estudios en planta piloto, se emplearon lodos activos procedentes de diversas depuradoras de aguas residuales del Plan de Saneamiento Integral de Madrid, cuyas composiciones -evidentemente- responden a las empleadas en depuradoras reales.

En la operación en planta piloto se controlaron las variables de operación características de las plantas de tratamiento, a

las que se asignaron valores comprendidos entre los límites a los que operan las depuradoras industriales y urbanas.

Las variables determinadas experimentalmente en los estudios en planta piloto corresponden a las que caracterizan un sistema real de tratamiento:

- Eficacia de depuración biológica del sistema.
- Condiciones de sedimentabilidad del lodo.
- Captación del metal por el lodo.

En la planificación de los experimentos se han adoptado todas las condiciones que permiten la generalización de resultados y su extrapolación desde la escala de planta piloto a planta industrial o urbana.

ANTECEDENTES

II.- ANTECEDENTES

La influencia de los metales pesados sobre el proceso de lodos activos ha sido ampliamente tratada en la bibliografía especializada debido al peligro potencial que suponen estos constituyentes.

La discrepancia encontrada en los datos publicados se debe, sin duda, a la variedad de condiciones experimentales en las que se ha llevado a cabo las diversas investigaciones, y a la marcada influencia que ejercen sobre el proceso.

En líneas generales, se observan dos enfoques diametralmente opuestos en las investigaciones. En tanto que una gran parte se centra en el estudio de los metales pesados como agentes tóxicos para los microorganismos constituyentes de los lodos activos, cuya influencia rebajan sensiblemente, otra dirige su interés -precisamente- hacia la eliminación de dichos metales en los sistemas de tratamiento biológico, llegando incluso a proponer el empleo de tales sistemas para la depuración de efluentes con este tipo de contaminantes.

Los primeros estudios acerca del efecto de los metales pesados sobre los sistemas de tratamiento biológicos datan de 1947, cuando Edwards (1) observa el efecto negativo del Cr(VI), posteriormente corroborado por Coburn en 1949 (2). La sensibilidad de los lodos activos frente a metales pesados es investigada por Heukelekian y Gelluman en 1955 (3), proponiendo el siguiente orden de toxicidad: $Ni > Cu > Cr(III) > Zn > Cr(VI)$, que es modificado por Barth et al. (4) según la siguiente secuencia: $Cr(III) > Cu > Ni > Zn$.

La incidencia del Cr sobre los lodos activos ha sido investigada por diversos autores. Según Malaney (5) la actividad de los microorganismos se ve inhibida por la presencia de Cr(VI) a - concentraciones superiores a 2 mg/l. Henney et al. (6) observan reducciones superiores al 80% de la eficacia de depuración biológica para niveles de concentración de 10 mg/l de Cr(VI), si bien concluyen que el efecto de este ión es transitorio, pudiendo los lodos recuperar su actividad. En cuanto al Cr(III), es asimilable por los

lodos, de acuerdo con sus resultados, sin que origine alteraciones significativas en el comportamiento de la biomasa cuando las concentraciones son moderadas.

Poon y Bhayami (7) demuestran la inhibición que producen diversos metales pesados sobre los procesos enzimáticos de los microorganismos integrantes de los lodos activos por los que se produce la degradación y asimilación de la materia orgánica. Bieszkiewicz y Hoszowski (8) estudian los efectos de los iones Cu(II) y Cr(III y VI) en la depuración biológica de aguas residuales de refino de petróleo llegando a la conclusión de que la actividad de los microorganismos se ve seriamente afectada cuando las concentraciones superan los valores de 0,8 mg/l para el Cu(II), 15 mg/l para el Cr(III) y 20 mg/l para el Cr(VI).

Lester et al. (9) investigan la incidencia de los metales Cu, Cd, Pb y Cr(III) sobre poblaciones bacterianas identificadas en dosis instantáneas de 50 mg/l para cada uno de ellos. De acuerdo con los resultados obtenidos, el Cu presenta el mayor nivel de toxicidad seguido del Cd y Pb.

La influencia de la carga orgánica sobre la toxicidad del Cu en el proceso de lodos activos es estudiada por Salotto (10), Directo (11), Barth (4, 12). Según estos autores, el incremento de la carga orgánica en presencia de diversos metales se traduce en una disminución de la eficacia de depuración biológica. Sin embargo, en el caso del Cu(II) no se aprecian variaciones significativas.

Saunders y Dick (13) estudian en profundidad la influencia del tiempo medio de residencia celular en la composición orgánica de los lodos activos. Sterrit y Lester (14) los utilizan incluso como variable operativa de control investigando su influencia en la acumulación de diez metales pesados diferentes, estableciendo el siguiente orden decreciente de afinidad por la biomasa activa: Cr > Cd > Ag > Pb > Zn > Cu > Ni, Co, Mn, Mo.

A pesar de la toxicidad de los metales pesados, diversos autores señalan la posibilidad de llegar a aclimatar los lodos activos a su presencia. Se ha estudiado, incluso, el empleo de siste

mas de tratamiento biológico para la eliminación de contaminantes metálicos. Resultan de interés al respecto los trabajos de Stones (15-18) para Cu, Ni, Zn y Pb, que alcanzan en determinadas condiciones niveles de reducción de dichos metales hasta del 90%. Moulton y Shumate (19) presentan los resultados obtenidos con Cu, indicando que tras un largo período de aclimatación, los lodos biológicos pueden soportar concentraciones de metal en el agua residual incluso de 50 mg/l, de la cual un 80-85% está en forma asimilada por los microorganismos.

Jackson (20) logra eliminar el cromo y reducir el contenido en cobre y cinc en más del 90% y el 60%, respectivamente. La aclimatación de un lodo activo a una concentración de 5 mg/l de Mg puede tener lugar, según Gosh y Zugger (21), al cabo de tan sólo 5 horas. En el caso del cinc (22) se alcanzan concentraciones de hasta 200 mg/l.

Versino et al. (23, 24) estudian el empleo de lodos sometidos a tratamiento térmico como un medio adsorbente de iones metálicos. Basado en estos resultados, Sarzanini (25) propone la utilización de la biomasa como medio adsorbente, y compara las eficacias que se alcanzan empleando lodos activos con y sin tratamiento térmico.

Según Oliver y Cosgrove (26), la eliminación de metales pesados por tratamiento biológico se produce mediante dos mecanismos: precipitación y adsorción. A la misma conclusión llegan Sterrit et al. (27), que trabajan con Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Co y Mn. La eficacia de eliminación del Pb y Cr(III), de acuerdo con los resultados, no parece depender ni de la edad del lodo ni de la concentración inicial de los iones metálicos debido a que sus bajas solubilidades determinan que la precipitación sea la principal responsable de su eliminación. Ambas variables manifiestan una significativa influencia, en este sentido, para la mayoría de los metales pesados (28, 29). Stoveland y Lester (30) presentan una completa revisión bibliográfica y un detallado análisis de todos los factores que condicionan la eliminación de estos contaminantes en los procesos de lodos activos.

En los sistemas biológicos existen diferencias importantes en cuanto a la eliminación de los distintos metales pesados. En tanto el cromo, cobre, plomo y cinc son retenidos en un alto grado, el níquel y manganeso parecen especialmente resistentes (26, 31-33), de lo que se deduce la existencia de un elevado número de factores que influyen en la eliminación. Cabe agruparlos en parámetros de operación de la planta (34, 36), y factores físicos y químicos (37-38), junto con un factor biológico principal que es la concentración de polímeros extracelulares producidos por las bacterias (39, 40).

La eliminación del metal en el sistema de lodos activos tiene lugar, fundamentalmente, por asociación con la biomasa sedimentable. Esta conclusión ha llevado a numerosos autores a investigar los posibles mecanismos de eliminación del metal.

Se ha demostrado la existencia de precipitación de sales insolubles (27), adsorción activa por la biomasa (41, 42) y mecanismos de adsorción pasiva que incluyen superficies de adsorción y complejación de ligandos asociados con los polímeros extracelulares del flóculo biológico (43-45).

Ante la necesidad de predecir el destino de los metales pesados en el proceso de lodos activos han surgido distintos modelos que tratan de determinar cinéticas de adsorción incluyendo los procesos de adsorción activa o pasiva. Todos ellos concluyen que el modelo de adsorción que mejor reproduce los resultados experimentales es el propuesto por Langmuir (25, 46-48), y que el proceso puede, conceptualmente, ser representado por la reacción de formación de complejos.

Los parámetros de complejación se obtienen en base a una serie de hipótesis como la de formación de complejos con estequiometría 1:1 (25, 43, 45, 46) y adsorbente en fase ideal (25). A partir de ellos, se han establecido (25, 46) relaciones entre los parámetros de adsorción de Langmuir y los relativos de complejación. Un tratamiento más completo del fenómeno resulta al considerar ligandos con distinta fuerza de unión (45). Sin embargo, todos los autores resaltan que la aplicación de estos parámetros está limita

condicionales cuyos valores están íntimamente relacionados a las condiciones experimentales.

Evidentemente, los metales pesados se eliminan en las unidades de tratamiento biológico como consecuencia de su retención y acumulación en los lodos activos. A medida que aumenta el contenido en metales, los lodos pierden capacidad para degradar y asimilar la materia orgánica contaminante y su eficacia de depuración de las aguas se ve negativamente afectada.

Por este motivo, el procedimiento no resulta indicado para el tratamiento de aguas residuales que contengan metales pesados por encima de unas concentraciones que dependen del metal y de las condiciones de operación, pero que -en cualquier caso- deben reducirse a los niveles exigidos por la legislación vigente de calidad de aguas.

Ante el aumento que viene produciéndose en la contaminación por metales en las últimas décadas, como consecuencia del gran desarrollo industrial, se han buscado nuevos procedimientos cuya eficacia permita paliar los efectos ambientales a unos costes que no tengan repercusión apreciable sobre la producción.

Son muchas las técnicas desarrolladas con tal finalidad. Patterson y Minear (40). Dean y col. (50) y Curry (51) presentan revisiones generales de procedimientos de depuración de metales en aguas residuales. En ellos se pone de manifiesto los altos costes que limitan su empleo a unos casos muy especiales.

Las claras ventajas que presenta la adsorción frente al resto de las técnicas desarrolladas ha incitado a la búsqueda de un tipo económico de adsorbente. Estudios realizados sobre la capacidad adsorbente de diversas tierras minerales (52-58) han demonstrado la existencia de adsorción de metales pesados sobre silicatos naturales. Este hecho resulta esperanzador dado el bajo costo de éstos en relación con los típicos adsorbentes que actualmente se vienen utilizando.

Por otra parte, los estudios geoquímicos realizados en aguas naturales encaminados a establecer las transferencias que los metales pesados sufren en el medio acuático ponen de manifiesto que sustancias tales como las húmicas y flúvicas, de naturaleza orgánica (56; 59-63), así como las tierras minerales (56, 64, 65) juegan un papel decisivo en el transporte de los iones metálicos en este medio.

El papel de las sustancias húmicas en la eliminación del metal es estudiado por Ong et al. (62), estableciendo años después un esquema del proceso de eliminación (63).

La interacción de las tierras minerales con las sustancias orgánicas es estudiado por Degens (66), Mortland (67) y Jenne (56) concluyendo que la interacción tierra mineral-sustancia húmica produce un aumento de la relación materia flúvica-materia húmica contribuyendo, así, a la eliminación del metal.

El comportamiento del sistema multicomponente (arcilla, sustancia orgánica, ión metálico) está profundamente estudiada por Curtis (64), que ha establecido todas las posibles interacciones.

Finalmente, Golbery (68) concluye que los efectos de oxidación-reducción, reacciones con materia orgánica y altos niveles de actividad biológica, son los principales causantes de los procesos de sorción/desorción y precipitación/solubilización que determinan la movilización de los metales pesados en aguas naturales.

Las conclusiones anteriores, obtenidas para un medio natural, pueden servir de base a la interpretación de los resultados experimentales obtenidos en el sistema de tratamiento propuesto para la depuración de agua residual que contiene iones metálicos en una unidad de tratamiento biológico convencional, a la que se añade un tipo de silicato natural.

EL SISTEMA DE LODOS ACTIVOS COMO TRATAMIENTO
SECUNDARIO DE AGUAS RESIDUALES

III.- EL SISTEMA DE LODOS ACTIVOS COMO TRATAMIENTO SECUNDARIO DE AGUAS RESIDUALES

Los tratamientos biológicos de depuración de aguas residuales se basan en la capacidad de ciertos microorganismos para degradar y asimilar parte de la materia orgánica contaminante presente en el agua.

Este proceso de biooxidación puede llevarse a cabo por dos vías: aerobia y anaerobia. La primera de ellas es la más extendida para la depuración de las aguas, en tanto que la segunda se reserva, generalmente, para la digestión y estabilización de los lodos biológicos producidos en exceso en la depuración aerobia, pudiéndose incorporar a éstos, según sus características, los de naturaleza orgánica que hayan resultado de otras operaciones de tratamiento.

Entre los sistemas aerobios destacan por razones ya alludadas los de lodos activos, cuya primera aplicación industrial data del año 1940 (70).

El esquema del sistema convencional de lodos activos se presenta en la figura 3.1.

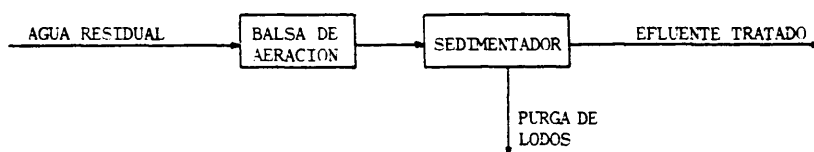


Figura 3.1.- Esquema simplificado del sistema convencional de lodos activos.

La composición del lodo es sumamente variada y depende, básicamente, de las condiciones de operación del sistema. Fundamentalmente está constituido por bacterias, que son -realmente- los microorganismos responsables de la biodegradación. Cuando el pH del medio es bajo, hay déficit de nitrógeno o la concentración de oxígeno no disuelto es pequeña se produce un aumento de la población de -

hongos, que -normalmente- juegan un papel importante en la estabili
zación final de la materia orgánica. Por otra parte, existen algas,
plantas clorofílicas primarias, que contribuyen a mantener un medio
aerobio debido a su capacidad de producción de oxígeno. Otro grupo
de gran importancia es el constituido por los protozoos, a quienes
se les atribuye el papel de purificadores de los efluentes de los
procesos biológicos por su capacidad de fagocitar a las bacterias
consiguiendo, de esta forma, una aceptable sedimentabilidad del lo
do. Por último, y sólo en sistemas muy purificados, puede darse la
presencia de formas superiores como los rotíferos y crustáceos.

En los procesos de oxidación biológica se dan dos tipos
de reacciones fundamentales:

- * Las reacciones de síntesis o asimilación en las que, -
por un proceso complejo, en el que juegan un papel fun
damental los enzimas extracelulares segregados por las
bacterias, la materia orgánica es incorporada al protoplasma
de los microorganismos generándose, de esta forma, nue
vas moléculas.
- * Las reacciones de oxidación, o respiración endógena,
que consisten en la autooxidación del protoplasma celu
lar y se producen cuando en el sistema es baja la con
centración de sustrato utilizado como alimento por los
microorganismos.

Todo este conjunto de reacciones determinan la actividad
de los microorganismos responsables del proceso de depuración bioló
gica.

Dicha actividad se ve afectada por numerosos factores en
tre los que cabe resaltar:

Temperatura: Su influencia se manifiesta en la velocidad
de las reacciones de oxidación biológica. Como es sabido,
en general, un aumento de temperatura provoca un aumento
de la velocidad de reacción; sin embargo, en el caso de

las reacciones de bioxidación mediante lodos activos, al sobrepasar los 37°C la velocidad desciende rápidamente al morir los denominados organismos mesofílicos, que constituyen la mayoría de los integrantes del lodo activo, como consecuencia de la desnaturalización del protoplasma celular. Existe, en cambio, otro tipo de microorganismos capaces de desarrollarse en intervalos de temperatura distintos del ambiental, como los criofílicos (12-18°C), y los termofílicos (hasta 71°C).

Eckenfelder (71) ha establecido que la relación entre la constante de biodegradación y la temperatura puede representarse por la siguiente ecuación:

$$k_T = k_{20} \epsilon^{(T-20)}$$

siendo k_T y k_{20} las constantes cinéticas de biodegradación a T y 20°C respectivamente, y ϵ un coeficiente que depende del tipo de proceso y que en el caso de lodos activos oscila entre 1,00 y 1,04.

Concentración de oxígeno disuelto: Tiene una gran influencia sobre el tipo de microorganismos que se desarrollan en el medio, pues de ella dependen las condiciones aerobias del sistema. Está determinada, básicamente, por la temperatura.

pH: Al igual que las otras variables, influye sobre el tipo de microorganismos que se desarrollan, así como sobre su propia actividad. La mayoría de los microorganismos tienen un pH óptimo de desarrollo en condiciones de neutralidad, pudiéndose extender el intervalo desde 4 hasta 9,5. Fuera de estos límites las bacterias no pueden sobrevivir.

Tóxicos e inhibidores: Existen una serie de sustancias orgánicas e inorgánicas que a ciertas concentraciones inhiben o impiden los procesos biológicos. Destacan por su importancia

cia los metales pesados, que al actuar sobre las enzimas catalizadores de las reacciones de síntesis, hacen que los microorganismos pueden tolerar únicamente pequeñas cantidades en el medio.

Características del sustrato y Nutrientes: Las características físico-químicas de los contaminantes de las aguas residuales determinan el tipo de reacciones biológicas que tienen lugar, así como el tipo de microorganismos que se desarrollan en el sistema.

Por otra parte, debe considerarse que el protoplasma celular -además de carbono, hidrógeno y oxígeno- contiene otros elementos como nitrógeno, fósforo, azufre, sodio, potasio, magnesio y calcio, denominados nutrientes, y aunque muchos de ellos sólo se encuentran a nivel de trazas, son fundamentales para el desarrollo de la síntesis biológica.

Por lo general, las aguas residuales contienen todos los nutrientes requeridos para el adecuado crecimiento de las células, y sólo en casos excepcionales se hace precisa su dosificación.

Salinidad: El contenido de sales disueltas no es problemático para el desarrollo bacteriano hasta concentraciones de 8 g/l en el caso de lodos activos. Por encima de este nivel se ve dificultada la floculación.

3.1.- ASPECTOS CINETICOS

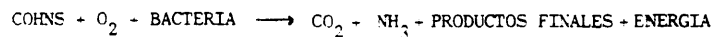
El estudio de la acción biológica de los microorganismos que constituyen la biomasa activa en el proceso de lodos activos conduce al desarrollo de una teoría de biooxidación basado en la analogía a un cultivo puro de bacterias alimentado por un sustrato soluble y homogéneo.

La elaboración de esta teoría conduce al desarrollo de varios modelos cinéticos basados en conceptos microbiológicos. Estos modelos contribuyen a una mejor comprensión del proceso y abren el camino para abordar los desarrollos prácticos y sus procesos de modificación.

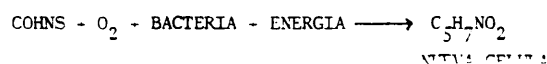
Sin embargo, nadie duda que las bacterias y el resto de los microorganismos responsables de la depuración en el proceso de lodos activos no se comportan como un cultivo puro en lo que respecta a su cinética de crecimiento y oxidación. Además, las aguas residuales urbanas e industriales presentan una compleja composición a base de material orgánico y coloidal cuyos mecanismos de asimilación y/o adsorción deben diferir bastante de aquellos implicados en la asimilación de un sustrato soluble y homogéneo.

Asumiendo todas las limitaciones que presentan los modelos, y considerando el proceso por el que se lleva a cabo la depuración biológica aerobia de las aguas residuales, cuyo esquema se presenta en la figura 3.1.1., puede considerarse que la conversión de la materia orgánica bajo condiciones aerobias se lleva a cabo mediante tres procesos fundamentales (72):

- 1) Oxidación de la materia orgánica a productos finales, según el siguiente esquema de reacción:



- 2) Obtención de la energía necesaria para la síntesis de nuevas células, en base al siguiente esquema:



3) Autooxidación, que corresponde a la respiración endógena y responde al esquema:

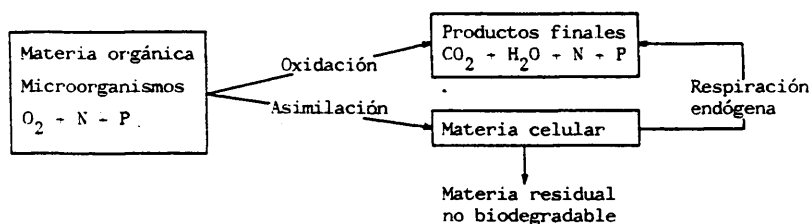
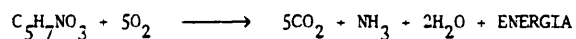


Figura 3.1.1.- Esquema del proceso de depuración biológica aerobia.

De esta forma, en un medio de cultivo la variación de la biomasa con el tiempo puede expresarse por la siguiente ecuación, dada por Monod (73, 74):

$$\frac{dX_v}{dt} = \mu X_v \quad |3.1|$$

siendo X_v , concentración de biomasa (masa de microorganismos/volumen total del sistema).

t , tiempo; y

μ , velocidad específica de crecimiento de la biomasa (tiempo⁻¹)

En un medio de cultivo continuo, el crecimiento está limitado. Experimentalmente se ha encontrado que la cantidad límite de sustrato o nutriente metabolizado puede expresarse adecuadamente mediante la expresión propuesta también por Monod (73, 74):

$$\mu = \mu_n \frac{S}{k_s + S} \quad |3.2|$$

donde μ , velocidad específica de crecimiento (tiempo⁻¹)

μ_n , velocidad específica máxima de crecimiento (tiempo⁻¹)

S , concentración de sustrato metabolizado en un tiempo determinado (masa sustrato/volumen total del sistema)

k_s , concentración de sustrato correspondiente a una velocidad específica de crecimiento mitad de la máxima (masa sustrato/volumen total del sistema)

Sustituyendo la ecuación [3.2] en la [3.1] se obtiene la expresión de la velocidad de crecimiento de los microorganismos.

$$\frac{dX_v}{dt} = \frac{\mu_n \cdot X_v \cdot S}{k_s + S} \quad [3.3]$$

Por otra parte, la relación entre la velocidad de utilización del sustrato y la velocidad de crecimiento puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{dX_v}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad [3.4]$$

en la que: $-Y$, coeficiente de conversión máxima, medido durante un período finito de crecimiento logarítmico (75) y definido como la relación entre masa de células formadas por masa de sustrato consumido (mg biomasa / mg sustrato); y

$\frac{dS}{dt}$, velocidad de utilización del sustrato (masa de sustrato/volumen total del sistema · tiempo).

Los estudios de Ribbons (76) demostraron que la conversión del sustrato depende de los siguientes aspectos:

- Estado de oxidación de la fuente de carbono y elementos nutritivos,
- Grado de polimerización del sustrato,
- Destino metabólico del sustrato.
- Velocidad de crecimiento de los microorganismos,
- Parámetros físicos del medio.

Sustituyendo la ecuación [3.3] en [3.4] se obtiene la siguiente expresión:

$$\mu_n \cdot X_v \cdot S = (k_s + S) \cdot Y \cdot \frac{dS}{dt}$$

que integrada entre los límites $t = 0$, donde $S = S_0$ y $t = t$, donde $S = S_e$, conduce a:

$$\frac{X_v \cdot t}{S_0 - S_e} = \frac{k_s}{\mu_n} \cdot \frac{Y}{S_e} - \frac{Y}{\mu_n} \quad [3.6]$$

La ecuación [3.6] responde, según las condiciones del sistema, a modelos cinéticos de orden cero o de orden uno, coincidentes con los propuestos para sustratos sencillos por diversos autores (77, 78).

Efectivamente, para tiempos cortos, la concentración de sustrato correspondiente a la velocidad de crecimiento específica mitad de la máxima es despreciable frente a la concentración de sustrato que resta sin degradar, es decir $S_e \gg k_s$, por lo que la ecuación [3.6] puede aproximarse a:

$$\frac{S_0 - S_e}{X_v t} = \frac{\mu_n}{t} \quad [3.7]$$

que corresponde a una cinética de orden cero.

Por otra parte, para tiempos largos la mayor parte del sustrato se degrada encontrándose por tanto que $S_e \ll k_s$, y la ecuación [3.6] se transforma en la siguiente:

$$\frac{S_0 - S_e}{X_v t} = \frac{\mu_n}{Y k_s} \cdot S_e \quad [3.8]$$

que corresponde a una cinética de primer orden respecto a S_e .

No obstante, como se indicó anteriormente, las aguas residuales que se someten a tratamiento biológico suelen contener mezclas complejas de sustratos, por lo que sus cinéticas de biodegradación no se ajustan, normalmente, al comportamiento indicado.

Para la degradación de estos sustratos existen modelos cinéticos de primer y segundo orden (78), siendo este último aplicable sólo en aquellos casos en los que uno de los sustratos de la mezcla se degrada más lentamente de lo normal.

La expresión general de la ecuación cinética de orden uno puede ser:

$$\frac{S}{S_0} = e^{-k_1 X_v t} \quad (3.9)$$

o bien:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + k_2 X_v} \quad (3.10)$$

expresión que describe un comportamiento similar al anterior.

Considerando la relación existente entre la constante cinética y la concentración inicial de materia biodegradable obtenida por diversos autores (78,79)

$$k = \frac{K}{S_0}$$

las expresiones anteriores se modifican en la forma:

$$\frac{S}{S_0} = e^{-k_1 X_v t / S_0} \quad (3.9a)$$

y

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 X_v t}{S_0}} \quad (3.10a)$$

Otro tipo de ecuación cinética válida para la degradación de una mezcla de sustratos es (80):

$$\frac{S_0 - S_e}{X_v t} = k \frac{S_e}{S_0} \quad (3.11)$$

que al introducir el concepto de carga orgánica del lodo F/M -definido como la relación entre la concentración inicial de sustrato, S_0 - y la concentración de biomasa $-X_v$ - por unidad de tiempo, es decir, $F/M = S_0/X_v \cdot t$, se modifica en la forma:

$$S_e = \frac{S_0}{1 + \frac{k}{F/M}} \quad (3.11a)$$

Relación entre la carga orgánica y la edad del lodo.

En las unidades biológicas de lodos activos la distribución de la edad de las distintas células o microorganismos que constituyen la biomasa activa es tal que no todas ellas se encuentran en la fase de crecimiento logarítmico, por lo que la expresión de la velocidad de crecimiento ha de corregirse tomando en consideración la energía requerida para el mantenimiento de la actividad de aquellas células. Si bien existe en la actualidad una amplia polémica sobre el modo de introducir el término de corrección en la correspondiente ecuación de velocidad (81, 82, 83, 84, 85), la forma más extendida es como un término adicional que tenga en cuenta la fase de respiración endógena en la forma:

$$r_d = -k_d \cdot X_v \quad (3.12)$$

donde r_d , velocidad de desaparición de microorganismos por respiración endógena (mg biomasa/tiempo); y

k_d , coeficiente de desaparición (tiempo^{-1})

Considerando éste término, las expresiones correspondientes a la velocidad de crecimiento |3.3| y |3.4| se modifican en la forma:

$$\frac{d X_v}{dt} = \frac{\mu_n X_v S}{k_s + S} - k_d X_v \quad (3.3a)$$

$$\frac{d X_v}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} - k_d X_v \quad (3.4a)$$

mientras que la expresión correspondiente a la velocidad específica neta de crecimiento es:

$$\mu = \mu_n \frac{S}{K_s + S} - k_d \quad [3.2a]$$

expresión que coincide con la dada por Van Uden (86).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, y dado que en las unidades de tratamiento con recirculación de lodos la edad de éstos, también denominada tiempo de residencia celular, θ_c , se expresa como:

$$\theta_c = \frac{X_v t}{Y S_r - k_d X_v t} \quad [3.13]$$

donde S_r , cantidad de materia orgánica degradada en un tiempo t (masa sustrato/volumen total del sistema).

Se llega a la siguiente expresión al introducir el concepto de carga orgánica del lodo, anteriormente definido:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y (F/M) \cdot \frac{S_r}{S_o} - k_d \quad [3.14]$$

que puede simplificarse para el caso en que prácticamente la totalidad de la materia orgánica es degradada, es decir, cuando $S_r \rightarrow S_o$, quedando:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y (F/M) - k_d \quad [3.15]$$

Puesto que la carga orgánica de lodo está relacionado con la velocidad de asimilación del sustrato según la ecuación [3.11a], y ésta, a su vez, con la velocidad de crecimiento de los microorganismos según [3.7] y [3.8], puede concluirse que la relación existente entre velocidad de crecimiento, edad y carga orgánica del lodo permiten controlar el rendimiento de tratamiento secundario actuando sobre uno de estos dos últimos parámetros.

3.2.- SISTEMAS INDUSTRIALES

Los tratamientos mediante lodos activos son métodos intensivos que trabajan con concentraciones de biomasa muy superiores a las utilizadas en los restantes sistemas biológicos. lo que permite alcanzar elevadas eficacias con tiempos de residencia muy inferiores.

Los procesos más utilizados en la práctica son:

- * Convencional: Se lleva a cabo en tanque o balsa de - aeración seguido de un sedimentador del que se extrae el efluente tratado y recircula el lodo recogido.

Como variantes de interés del sistema se encuentran:

- Aeración gradual. - Su objetivo es acomodar la cantidad de aire suministrado a la demanda de los microorganismos conforme el agua residual a tratar atraviesa la balsa de aeración. La disposición de los mecanismos de aeración es tal que la concentración de oxígeno a la entrada es máxima. Esta modificación obtiene un mejor control del sistema en presencia de cargas repentivas y una disminución de los costos de operación.
- Aeración escalonada: La unidad de aeración se divide en varios compartimientos a los que se alimenta el agua residual y el aire, mientras que el lodo recirculado se envía al primero, consiguiéndose una distribución escalonada de la carga orgánica.
- Aeración intensa: Utiliza concentraciones de biomasa y cargas orgánicas relativamente altas con períodos de retención relativamente bajos no superiores a dos horas.
- Aeración prolongada: Este sistema opera bajo condiciones correspondientes a la fase de metabolismo endógeno, por lo que requiere cargas orgánicas bajas y

períodos de aeración elevados. Su empleo se limita al tratamiento de pequeños caudales de aguas residuales. Una variación de este proceso lo constituyen los canales de oxidación, desarrollados por Pasveer en Holanda y que, actualmente, se encuentran muy extendidos en Europa para el tratamiento de pequeñas poblaciones.

- Aeración en doble etapa. Sistema Attisholz: Se trata de un proceso de dos fases. cada una de las cuales dispone de una unidad de aeración y otra de sedimentación.

El procedimiento aprovecha las diferencias -en cuanto a comportamiento y condiciones de vida- entre bacterias y protozoos, grupos fundamentales de microorganismos implicados en la depuración biológica de las aguas. El desarrollo preferente de uno u otro grupo en cada etapa resulta posible si se controla la aeración del sistema en cada paso, ya que cada grupo de microorganismos requiere, para su desarrollo, un nivel distinto de oxígeno disuelto. De este modo en una primera fase se trabaja con bajo contenido de oxígeno y, en consecuencia, un predominio de las bacterias, alcanzándose rendimientos del 70-80% de eliminación de DBO. En la segunda fase el contenido de oxígeno es alto, predominando los protozoos y llegándose a alcanzar rendimientos de hasta el 95%.

- Aeración con oxígeno puro: La utilización del oxígeno puro en los sistemas de lodos activos presenta diversas ventajas ya que hace posible alcanzar concentraciones de sólidos y de oxígeno disuelto en la balsa de aeración muy elevadas, sin que sea excesivo el gasto de energía. De esta forma se consigue una mejor sedimentabilidad de los lodos, una reducción de las dimensiones de los reactores biológicos y una menor producción de lodos en exceso.

- * Mezcla completa: El agua residual a tratar y los lodos recirculados se introducen en diversos puntos del tanque de aeración a lo largo de un canal central. De esta forma se consigue la uniformidad de la carga orgánica y de la demanda de oxígeno en todo el sistema.

- * Contacto - estabilización: Este proceso se desarrolla con el fin de aprovechar la capacidad de adsorción de la materia orgánica por los lodos activos. el agua residual se mezcla con la biomasa activa durante 30-120 minutos en un tanque de aeración; durante esta primera etapa se adsorben la mayor parte de la materia orgánica en el lodo. La mezcla se alimenta a un sedimentador del que se extrae el efluente, mientras que el lodo se pasa a una balsa de estabilización en la que se mantiene aerado durante 3 a 6 horas, y se recircula nuevamente al tanque de contacto. En esta fase se produce la oxidación de la materia orgánica adsorbida por los microorganismos.

Este sistema -debido a la intensidad del tratamiento- permite obtener elevadas eficacias de depuración con tiempos medios de residencia comparativamente bajos.

- * Sistema Krauss: Es un sistema especialmente indicado para aguas residuales deficitarias en nitrógeno. Los lodos procedentes del sedimentador se recogen en una balsa de aeración a la que se alimenta también la fase sobrenadante de los digestores de lodos de la planta, rica en nitratos. El conjunto se mantiene en aeración durante un tiempo aproximado de 24 horas, y se recircula a la primera etapa.

- * Instalaciones combinadas: En este tipo de instalaciones las dos operaciones de depuración biológica, aeración y sedimentación, se realizan en el mismo recinto hidráulico.

- 26 -

Dichas instalaciones permiten conseguir condiciones para la depuración biológica de alta carga mediante el retorno rápido de los lodos decantados en el sedimentador, además de una buena mezcla.

La principal ventaja de este tipo de sistemas frente a los que llevan a cabo el tratamiento realizando por separado cada operación es la economía de espacio que permiten.

En la tabla 3.2.1. se recogen las principales condiciones de operación de los sistemas industriales de lodos activos más sobresalientes.

Tabla 3.2.1.- Parámetros y características más importantes de los distintos procesos de lodos activos

Tipo de proceso	Carga másica $\frac{\text{kg DBO}}{\text{kg M.S.S.-día}}$	Edad del fango (días)	Carga volumétrica $\frac{\text{kg DBO}}{\text{m}^3 \text{ día}}$	Concentración M.S.S. en cuba g/l	Tiempo retención hidráulico (horas)	Rendimiento eliminación DBO (%)
Convencional	0,2 - 0,5	5 - 15	0,3 - 0,6	1,5 - 3,5	4 - 8	85 - 90
Mezcla completa	0,2 - 0,6	5 - 15	0,8 - 1,9	3,0 - 6,0	3 - 5	85 - 95
Alimentación escalonada	0,2 - 0,5	5 - 15	0,6 - 0,9	2,0 - 3,5	3 - 5	85 - 95
Contacto-estabiliz.	0,2 - 0,6	5 - 15	0,9 - 1,2	contacto $\frac{1,0 - 3,0}{\text{estabilización}}$ 4,0 - 8,0	contacto $\frac{0,5 - 2,0}{\text{estabilización}}$ 3,0 - 6,0	80 - 90
Aeración prolongada	0,1	20	0,4	3,0 - 6,0	24	80 - 95
Aeración intensa	0,4 - 1,5	5 - 10	1,6 - 16,0	4,0 - 8,0	0,5 - 2,0	75 - 85
Aeración doble etapa	1ª etapa $\frac{0,4 - 0,5}{2ª \text{ etapa}}$ 0,2 - 0,4	---	4 - 6	8,0 - 10,0	1 - 2	70 - 80
Aeración con oxígeno	0,2 - 1,0	8 - 20	1,6 - 4,0	4,0 - 8,0	1 - 3	85 - 95

ADSORCION COMO METODO DE TRATAMIENTO DE
AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS POR METALES
PESADOS

IV.- LA ADSORCION COMO METODO DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
CONTAMINADAS POR METALES PESADOS

Todos los metales pesados ejercen efectos tóxicos sobre los seres vivos, como ha quedado expuesto en la revisión bibliográfica. Además, inciden negativamente sobre la eficacia de depuración de los procesos biológicos, lo que aconseja su eliminación previa en aquellas plantas que utilizan estos tratamientos. El problema adquiere particular importancia en la actualidad cuando, por las razones ya aludidas, se hace necesario el tratamiento integrado de efluentes de origen urbano e industrial.

La investigación y desarrollo de una tecnología de eliminación de metales pesados constituye una de las líneas de trabajo preferentes en la reducción de la contaminación industrial.

El procedimiento más utilizado en la actualidad es la precipitación alcalina, mediante la cual los iones metálicos contaminantes son separados en forma de hidróxidos insolubles cuando se alcanza el pH en el que sus solubilidades son mínimas, o bien a la forma de carbonatos insolubles, cuando los valores de pH y concentración de carbonato determinan la precipitación en esta forma del metal pesado.

El rendimiento de la eliminación y la concentración de los metales pesados en el efluente del tratamiento depende, por tanto, de la solubilidad de los compuestos formados. A ella se une la sedimentabilidad y filtrabilidad de los hidróxidos o carbonatos, que pueden pasar en suspensión a etapas siguientes del tratamiento, en las que al neutralizar el agua se redissolverían.

La precipitación alcalina presenta diversos inconvenientes, entre los que cabe resaltar:

- producción de grandes volúmenes de lodos de baja concentración en materia sólida.
- dificultad para establecer un pH de operación adecuado cuando aparezcan distintos metales en el agua.

- necesidad de neutralizar el agua tratada antes de su vertido, lo que se traduce en un aumento considerable de los costes de tratamiento.
- requerimientos de grandes superficies de terreno y elevados inmovilizados
- dificultad de alcanzar los niveles de concentración exigidos, que es la más importante.

El método resulta indicado como parte de los tratamientos de aguas industriales de altas concentraciones metálicas.

La adsorción resuelve satisfactoriamente muchos de los problemas que presentan los métodos de precipitación. Entre ellos, el que plantea la presencia de metales pesados en forma de complejos, cuya eliminación por precipitación alcalina es sumamente difícil.

No cabe señalar ningún procedimiento como método universal que permita tratar, en condiciones óptimas económicas, cualquier vertido alcanzando cualquier límite que se fije para la concentración final del efluente.

La investigación y desarrollo en tratamiento de aguas es, ante todo, un estudio y ponderación de factores físico-químicos, biológicos, ambientales, económicos, legales, en relación al objetivo último de depuración.

Los procedimientos basados en la adsorción suelen presentar respecto a la precipitación ventajas en cuanto a terrenos, inmovilizado y eficacia de eliminación de metales pesados. En los costes de operación influye en gran medida el del adsorbente y su regeneración, si fuera posible.

El procedimiento propuesto en esta Memoria participa de las ventajas que ofrecen, en general, los tratamientos de adsorción. A su vez, tiene sobre ellos características notablemente superiores

en cuanto a instalación, por realizarse la adsorción en las mismas unidades biológicas de tratamiento. El adsorbente utilizado es de bajo coste. En el estudio se plantea su regeneración y -aún más- su utilización óptima en cuanto al reparto de la acción depuradora sobre los metales pesados entre el propio lodo activo y el adsorbente, que determinarán una mayor relación eficacia/coste.

4.1.- FUNDAMENTOS DE LA ADSORCION EN DISOLUCION ACUOSA

Los fundamentos físico-químicos de la adsorción son ampliamente conocidos. Se presenta, no obstante, una revisión de los conceptos fundamentales en los que se basará la discusión e interpretación de los resultados experimentales. Sobre todo, para hacer notar las diferencias y analogías apreciadas en el sistema singular que constituyen los lodos activos, respecto a los adsorbentes convencionales, y poner de manifiesto las interacciones atribuibles a otros mecanismos de retención.

Como es sabido, la adsorción líquido-sólido consiste, básicamente, en la concentración sobre una superficie o interfase de sustancias procedentes de una disolución. La sustancia que se concentra en la superficie se denomina adsorbato en nuestro caso, los metales en forma iónica y, potencialmente, la materia orgánica e inorgánica presentes en las aguas; y el material en cuya superficie se produce la concentración es el adsorbente, sepiolita activada y lodos activos.

Su acción depuradora depende de las dos propiedades características de un sistema disolvente-soluto-sólido que determinan la intensidad de las fuerzas impulsoras primarias de la adsorción: el grado de solubilidad de la sustancia disuelta -cuanto mayor sea, menor posibilidad tendrá la molécula de adsorberse- y la afinidad específica del soluto por el sólido.

En relación con esta última, las teorías más actuales suponen que las fuerzas que intervienen en la adsorción son alguna o

algunas de las siguientes: fuerzas de Van der Waals, que da lugar a la denominada adsorción física; interacciones de naturaleza química de las que resulta la adsorción química o quimisorción o interacciones específicas entre grupos funcionales de adsorbato y adsorbente, que dan lugar a las llamadas adsorciones específicas. En la mayor parte de los procesos de adsorción se combinan los tres fenómenos, y -con mayor relevancia- en el caso objeto de estudio, dada la complejidad del sistema.

En general, la adsorción física predomina a baja temperatura y se caracteriza por su baja energía de adsorción y la posibilidad de formación de multicapas, mientras que la quimisorción se favorece a alta temperatura y presenta elevadas energías de adsorción, existiendo únicamente la posibilidad de formación de monocapa. En cuanto a la adsorción específica, se presenta en un intervalo muy amplio de energías de enlace, abarcando valores que van desde los corrientemente asociados con la adsorción física hasta las energías más altas implicadas en la adsorción química. Los aspectos termodinámicos de la adsorción son, en ciertos intervalos, antagónicos a los biológicos.

4.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN

En esta misma línea cabe destacar la existencia de numerosos factores que influyen en el fenómeno de la adsorción, de los que se exponen a continuación los aspectos más significativos:

4.2.1.- Características del adsorbente

- * Área específica: Se puede definir como la proporción de área total que está disponible para la adsorción. La cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido será, por lo tanto, mayor cuanto más finamente esté dividido y poroso sea el sólido.

- * Tamaño de la partícula: El diámetro de partícula influye directamente en la velocidad de la etapa de difusión externa, a través del número de Reynolds. Por su parte, la difusión externa resulta tanto menos limitada cuanto menor es el tamaño de la partícula adsorbente.
- * Naturaleza química de la superficie: La afinidad específica adsorbato-adsorbente es una de las propiedades que determina la intensidad de la adsorción y el tipo de interacciones entre ambas. Esta propiedad depende de la naturaleza química de los grupos funcionales - existentes en la superficie del adsorbente.

4.2.2.- Características del adsorbato

Resulta particularmente importante el carácter más o menos polar de las moléculas de adsorbato y el tamaño de las mismas. En general, el grado de adsorción de un soluto depende inversamente de la solubilidad del mismo en el disolvente considerado (regla de Lundelius). Hansen y Craig (87) estudiaron este fenómeno y puede explicarse admitiendo que un soluto se adsorberá más fácilmente sobre una superficie dada cuando la afinidad del soluto por la superficie sea superior a la afinidad por el disolvente, esta última circunstancia está íntimamente relacionada con la solubilidad en el mismo.

4.2.3.- Condiciones del medio

- * pH: El pH del medio ejerce un efecto importante sobre el rendimiento de la adsorción, ya que determina el grado de ionización de los compuestos. Por otra parte los iones hidróxido e hidrónio se adsorben fuertemente, condicionando la adsorción de otros compuestos.
- * Temperatura: Puede afectar por una parte a la velocidad del proceso, y por otra, a la posición final del equilibrio.

Las reacciones de adsorción son generalmente exotérmicas, el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suele ser del orden de las que corresponden a las reacciones de condensación o cristalización. Así, pequeñas variaciones de temperatura, como las que se producen en la adsorción aplicada al tratamiento de aguas residuales, no alteran significativamente el proceso de adsorción.

- * Competencia entre adsorbatos: Generalmente, los procesos de depuración de aguas residuales implican la adsorción de mezclas multicomponentes, las cuales ejercen una clara influencia en el proceso de adsorción. La presencia de varios adsorbatos hace que se produzcan fenómenos de competencia que alteran las capacidades de adsorción relativas.

4.2.4.- Factores económicos

Desde el punto de vista industrial, resulta de importancia decisiva la consideración de la economía del proceso. En este sentido, ha de tenerse en cuenta tanto la inversión necesaria -incluida la planta de regeneración del adsorbente, si la hubiere- como los costes de operación, así como el precio del adsorbente, la capacidad del mismo -que determina la dosis necesaria- y las posibilidades técnico-económicas de regeneración.

En cualquier caso, cabe indicar que la adsorción resulta, en general, un procedimiento caro si se compara con los sistemas de depuración de aguas más corrientemente utilizados. Por tanto, su empleo queda fundamentalmente limitado a situaciones específicas en las que, por la naturaleza y concentración de los contaminantes a eliminar, resulta necesaria, o bien cuando interesa recuperar alguno de los compuestos retenidos, por su valor económico, y dicha recuperación pueda llevarse a cabo por esta vía.

4.3.- EQUILIBRIO DE ADSORCION

La distribución de soluto en las fases sólida y líquida es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y es una función de la concentración de soluto, concentración y naturaleza de solutos competitivos, naturaleza de la disolución, etc...

Esta distribución suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (n) en función de la concentración de soluto en la disolución (C_e) a una temperatura determinada. Una expresión de este tipo se denomina "isoterma de adsorción".

En el caso que nos ocupa, el estudio de las relaciones de los equilibrios particulares entre el adsorbato y los iones metálicos es de particular interés en la interpretación de los resultados, en los que las desviaciones respecto a los modelos convencionales ofrecen las pautas para su discusión y generalización.

Desde un punto de vista práctico cabe considerar cuatro tipos de isotermas de adsorción, a las que se suelen ajustar la mayoría de los sistemas, que corresponden a procesos:

- . Irreversible: En el que la capacidad de adsorción del sólido no varía con la concentración de adsorbato en la fase líquida.
- . Favorable: El adsorbente presenta capacidades de adsorción grandes para pequeñas concentraciones de solute en la fase líquida.
- . Desfavorable: El adsorbente presenta capacidades de adsorción pequeñas cuando las concentraciones de solute en la solución son bajas.
- . Lineal: La capacidad de adsorción del adsorbente es directamente proporcional a la concentración de adsorbato en la fase líquida.

En la figura 4.1. se presenta la forma general de cada una de las isothermas indicadas.

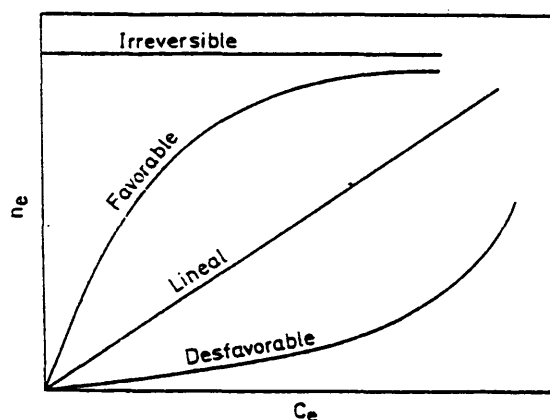


Figura 4.1.- Tipos de isothermas de adsorción.

Diversos estudios empíricos sobre el equilibrio en diferentes sistemas (88-90) han permitido establecer una clasificación de las isothermas de adsorción en cuatro grupos y sus correspondientes subgrupos:

- . Isotermas S: Indican una orientación vertical de las moléculas de soluto adsorbidas. La curva es cóncava respecto al eje de abscisas, aumentando rápidamente la capacidad de adsorción al aumentar la concentración de adsorbato en la fase líquida.
- . Isotermas L: (Langmuir). Representan al grupo más común de los cuatro que se citan. Tiene forma convexa respecto al eje de abscisas. A medida que aumenta la concentración de adsorbato en la fase líquida la capacidad de adsorción crece más lentamente.
- . Isotermas C: Representan una forma lineal y tienen lugar cuando el soluto penetra en el interior del sólido más rápidamente que en disolvente, creciendo

constante con la concentración de la fase líquida.

- . Isotermas H: Denominadas también de alta afinidad. Presentan elevados valores de la capacidad de adsorción aún para pequeñas concentraciones en la fase líquida.

La figura 4.2. recoge el sistema de clasificación de isotermas según Giles (90).

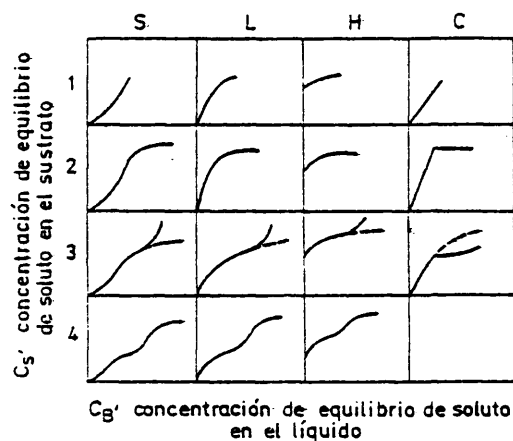


Figura 4.2.- Sistema de clasificación de isotermas de Giles.

4.3.1.- Isotermas de adsorción de un solo componente

Los modelos termodinámicos propuestos para describir el equilibrio de adsorción son muy numerosos. A continuación se exponen los más representativos:

Isotermas de Langmuir (91): Las características principales del modelo se indican en las siguientes suposiciones.

- superficie homogénea, es decir, la energía de adsorción es constante

- la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, lo que indica la imposibilidad de la formación de multicapas, y
- inexistencia de migraciones del adsorbato en el plano de la superficie, por lo que se supone que no hay interacciones en el sistema.

La forma de la ecuación que representa el modelo es:

$$n = \frac{Q b C_e}{1 + b C_e}$$

que, en forma lineal, puede expresarse:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Qb} \cdot \frac{1}{C_e}$$

donde Q representa la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbato, constituyendo una monocapa completa en la superficie; n la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente para una concentración de equilibrio en la fase líquida igual a C_e , y b una constante relacionada con la energía de adsorción.

Isotermas de Freundlich (92): Este modelo es un caso especial del anterior y es aplicable en aquellas situaciones en las que las energías superficiales sean heterogéneas. De este modo el término energético b de la ecuación de Langmuir varía en función de la superficie cubierta debido a variaciones de calor en la adsorción (93).

Básicamente el modelo se representa mediante la ecuación

$$n = A \cdot C_e^{1/e}$$

pudiendo expresarse en la forma:

$$\lg n = \lg A - \frac{1}{e} \lg C_e$$

donde A y e son constantes, representando esta última la magnitud de las interacciones sobre el adsorbente.

Isotermas de Prausnitz (94): Es válida para todo tipo de superficies e introduce, en relación a las anteriores, un tercer parámetro que tiene en cuenta las interacciones entre moléculas de adsorbato a dilución infinita y la superficie del adsorbente.

Básicamente el modelo hace las siguientes suposiciones:

- . superficie heterogénea, y
- . existencia de interacciones entre moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente.

Es, en realidad, una combinación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, siendo su expresión:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{A C_e} + \frac{1}{B C_e^{1/e}}$$

donde A representa la magnitud de las interacciones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente a dilución infinita, y B una medida de las interacciones entre moléculas de adsorbato en la disolución y de las existentes entre moléculas de adsorbato en la superficie, a concentración elevada, y e, por último, mide las interacciones entre moléculas de adsorbato en la capa superficial que forman sobre el adsorbente.

4.4.- TECNOLOGIA DE LA ADSORCION

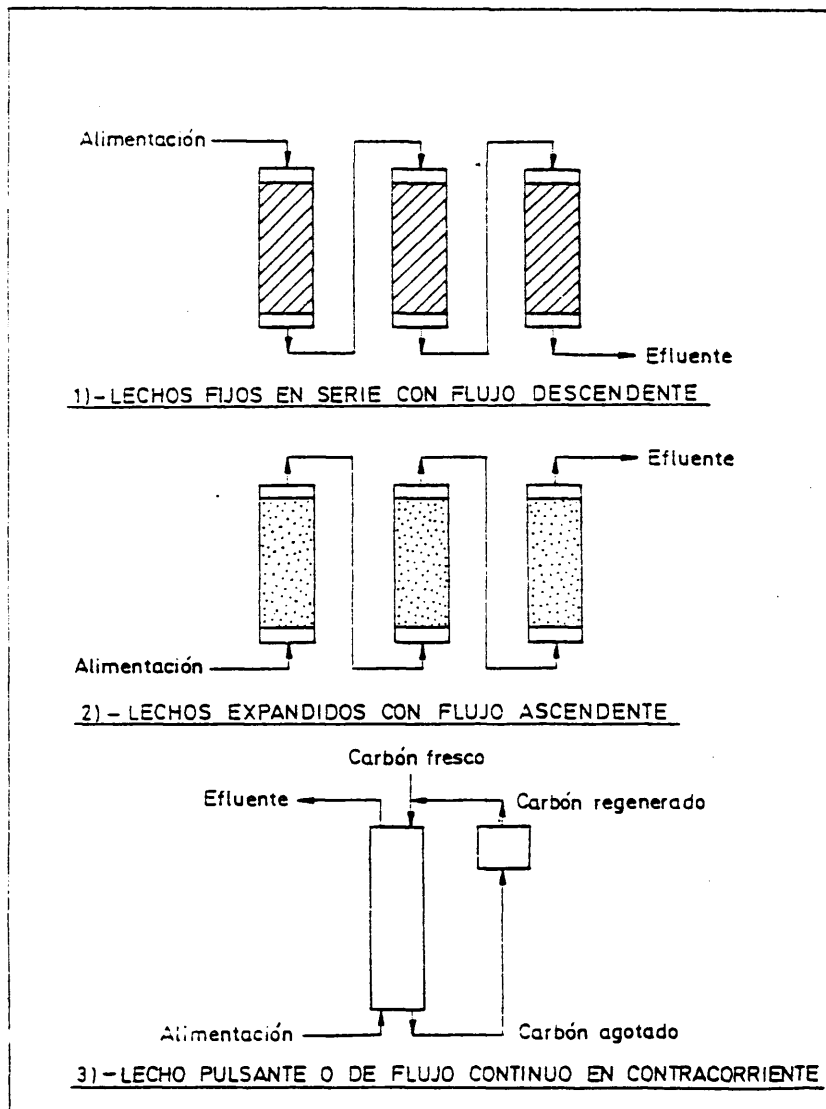
Industrialmente, la adsorción puede llevarse a cabo por dos procedimientos básicos: contacto en tanque agitado y contacto en columna.

A continuación se exponen los aspectos fundamentales de rivados de cada uno de estos procedimientos:

- Contacto en tanque agitado.-- El adsorbente, en estado pulverulento, se añade sobre el agua a tratar y la mezcla se mantiene agitada durante el tiempo necesario para que el sólido ejerza su capacidad de adsorción de equilibrio, o bien que la concentración de soluto en la disolución alcance el valor deseado, separándose a continuación ambas fases. Dicha separación se efectúa por sedimentación y/o filtración, siendo tanto más fácil cuanto mayor sea el tamaño de la partícula; por el contrario, en este caso, los tiempos de contacto necesarios serán mayores. Posteriormente, si procede, se somete al adsorbente a regeneración. Este tipo de procedimiento de contacto se emplea, fundamentalmente, en aquellos casos en los que deba operarse con métodos discontinuos.

- Contacto en columna.-- El agua a tratar se hace pasar a través de un lecho de material adsorbente en estado granular a la velocidad adecuada para proveer el tiempo de contacto necesario. Una vez saturado el adsorbente, se sustituye o, en su caso, se regenera, operación que puede llevarse a cabo dentro o fuera de la propia columna. En cualquier caso, para que la instalación opere en continuo se requiere el empleo de una o más columnas complementarias de funcionamiento intermitente. Los tres sistemas básicos de trabajo por esta vía son los de flujo descendente, flujo ascendente en lecho expandido y flujo en contracorriente, cuyos respectivos es

La utilización de uno u otro sistema de contacto depende de factores de orden funcional y técnico-económico.



ELIMINACION DE METALES PESADOS POR LODOS
ACTIVOS, SEPIOLITA Y LODOS ACTIVOS-SEPIOLITA

V.- ELIMINACION DE METALES PESADOS POR LODOS ACTIVOS, SEPIOLITA Y LODOS ACTIVOS-SEPIOLITA

La depuración de aguas residuales urbanas se realiza, generalmente, mediante operaciones incluídas en los denominados sistemas de pretratamiento, tratamiento primario, secundario o biológico y desinfección, cuyos objetivos son la eliminación de sólidos suspendidos, de la materia orgánica biodegradable y de los gérmenes patógenos.

Sin embargo, en los efluentes integrados aparecen cada vez con mayor frecuencia concentraciones significativas de metales pesados. Esta situación se presenta incluso en aguas residuales urbanas, ya que existen numerosos puntos indiscriminados en las redes de vertido con importantes descargas de este tipo de iones metálicos.

Como se ha indicado anteriormente, estos contaminantes son eliminados, en parte, en los procesos de tratamiento biológico de las plantas de depuración por diversos mecanismos que dependen de un gran número de factores que podemos agrupar en parámetros relativos a las condiciones de operación del proceso, parámetros biológicos relativos a la composición de la biomasa y toxicidad del metal y parámetros físicos relativos, básicamente, al pH del efluente.

Cualquiera que sea el mecanismo de retención del metal sobre el lodo activo, se produce acumulación sobre la biomasa que llega a originar una considerable disminución en la capacidad de asimilación y degradación de la materia orgánica, al inhibir los sistemas enzimáticos responsables del proceso biooxidativo, lo que produce una disminución de la eficacia depuradora.

Se ha encontrado (95) que el factor de acumulación (relación entre la concentración de metal acumulado por el lodo y la diferencia entre las concentraciones de influente y efluente, todas ellas en mg/l), para una gran mayoría de los metales presentes en los efluentes residuales es 10000, lo que significa que para una diferencia de concentración de 0.5 mg/l entre el influente y

el efluente, la concentración de metal en el lodo digerido se en cuenta alrededor de 5000 mg/l.

Todo lo expuesto indica claramente la necesidad de con trolar los efectos que producen la presencia de metales pesados en las unidades biológicas, ya que de lo contrario se produciría un aumento de nivel de concentración de materia orgánica en el efluente tratado, y una acumulación considerable de metales en el lodo.

El fenómeno de la acumulación por parte del lodo bioló gico lleva, además, asociado un peligro adicional ya que el lodo producido en exceso es, tras ser estabilizado, empleado en muchas ocasiones para la fabricación de abonos, por lo que el metal aso ciado a ellos puede recorrer la cadena trófica alcanzando al últi mo eslabón de la misma: el hombre.

5.1.- SEPIOLITA COMO ADSORBENTE. CARACTERISTICAS

La elección de la sepiolita como adsorbente se ha reali zado atendiendo a razones de tipo económico, de disponibilidad co mercial, de facilidad de manejo, de propiedades adsorbentes y de condiciones de sedimentabilidad.

La existencia en España de yacimientos naturales abun dantes de esta tierra mineral asegura, en primer lugar, la dispo nibilidad comercial y, en segundo, el no encarecimiento del proce so, ya que el precio del adsorbente influye enormemente en el cos te de tratamiento.

Por otra parte, se logra de esta manera dar salida a un producto nacional del que España es el primer país productor y ex portador del mundo.

Frente a otros tipos de silicatos naturales, que en prin cipio podrían servir para realizar la misma función, la sepiolita

presenta una serie de ventajas decisivas como area superficial, capacidad de adsorción y coste.

En cuanto a la capacidad adsorbente de la sepiolita, en la figura 5.1.1. y 5.1.2. se presenta la evolución de la concentración en el agua de los iones metálicos Cu(II) y Cr(III), respectivamente con el tiempo al ser tratada con diversos adsorbentes.

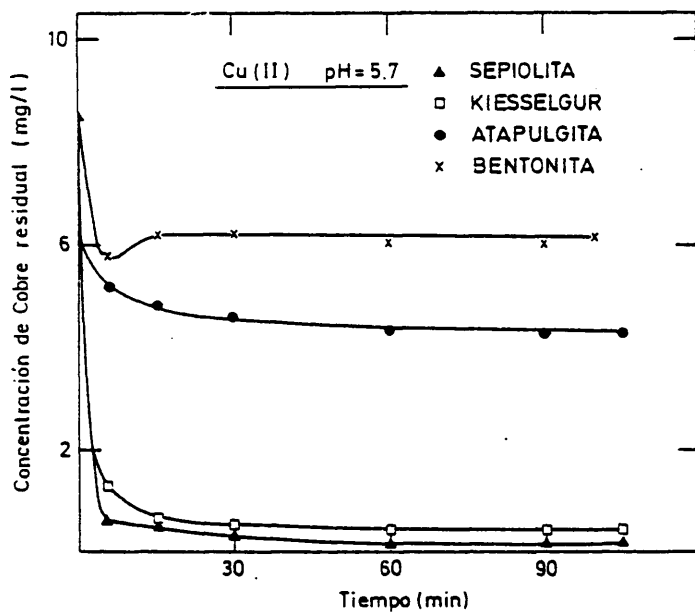


Figura 5.1.1.- Variación de la concentración de - Cu(II) con el tiempo.

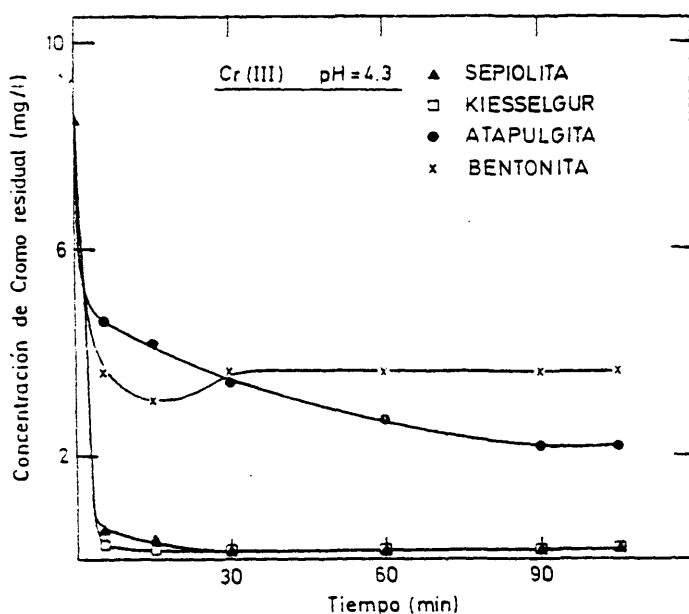


Figura 5.1.2.- Variación de la concentración de Cr(III) con el tiempo.

Se pone de manifiesto cómo la sepiolita, de los silicatos ensayados, es la que mejores resultados proporciona.

Características de la sepiolita

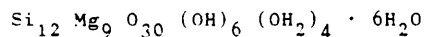
Las sepiolitas pertenecen a la familia de los silicatos magnésicos hidratados. Pueden presentarse en dos formas (96), α -o parasepiolita, que presenta grandes haces de fibras cristalinas; y β -, sepiolita que se encuentra como agregados amorfos.

La sepiolita encontrada en Vallecas (Madrid) se presenta en forma compacta conteniendo fibras de 0.2 a 2 μ m de longitud, 100 a 300 \AA de espesor (97).

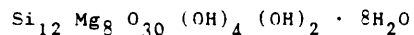
Su estructura fibrosa consta de dos capas de unidades tetraédricas de silicio, unidas a una capa central octaédrica de magnesio por medio de oxígeno. Dichas capas son paralelas al eje de la fibra. Los cationes octaédricos presentes en los bordes de la misma completan su coordinación con moléculas de agua (agua de coordinación). Las moléculas de agua adicionales están unidas por puentes de hidrógeno al agua de coordinación tanto en las su superficies externas como dentro de los canales (agua zeolítica).

Después de un primer intento para definir la estructura de la sepiolita (98), Nagby y Bradley (99), y Brauner y Preisinger (100) aportaron dos modelos diferentes que, si bien no difieren en el tamaño del cristal, sí lo hacen en el número de cationes octaédricos, así, mientras que en el modelo de Nagby el número de cationes octaédricos es nueve, en el de Brauner se reduce a ocho. Además, este último considera que el número de grupos hidroxilos es cuatro en lugar de seis, y que el número de moléculas de agua zeolítica es de ocho en lugar de seis.

La fórmula estructural de la sepiolita, de acuerdo al modelo de Nagby-Bradley es:



y según Brauner-Preisinger:



Sin embargo, la mayoría de las fórmulas estructurales calculadas para la sepiolita indican una pequeña sustitución de átomos de Si(IV) por Al(III) o Fe(III) en la lámina tetraédrica.

En la figura 5.1.3. puede verse la estructura de la sepiolita de Vallecas de acuerdo con Brauner y Preisinger (100).

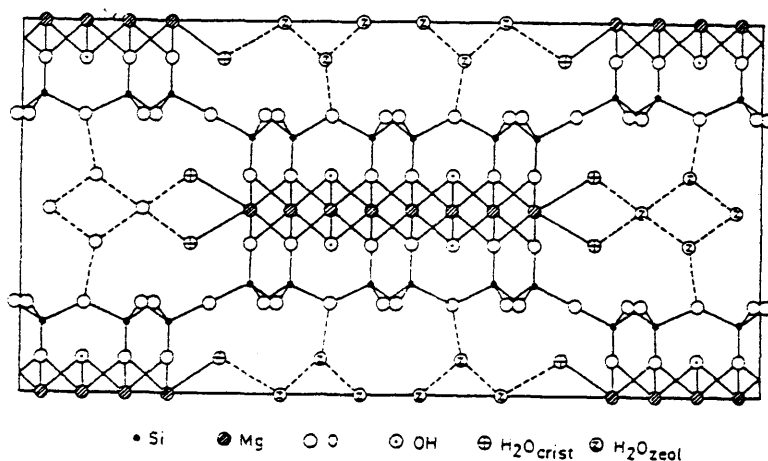


Figura 5.1.3.- Estructura de la sepiolita de Vallecas.

La adsorción de iones, y concretamente de cationes, en esta familia de tierras minerales está fundamentalmente gobernada por (53):

- * Ruptura de enlaces próximos a las unidades de silicio-aluminio, al tener que ser compensadas por la adsorción de cationes. Este tipo de adsorción aumenta al disminuir el tamaño de la partícula.
- * Sustitución de átomos de Si⁴⁺ por Al³⁺ en la capa tetraédrica y de átomos de Al³⁺ por cationes divalentes en la capa octaédrica.

Esta sustitución de unos átomos por otros origina un desequilibrio de cargas que es compensada al adsorber otros cationes. Sin embargo, mientras que la sustitución en capas tetraédricas conduce a uniones extraordinariamente fuertes con los iones enlazados, llegando incluso a incorporarlos en posiciones fijas de la estructura, la sustitución en las capas octaédricas origina uniones débiles, de forma que los cationes adsorbidos pueden ser fácilmente desorbidos.

La afinidad selectiva de la sepiolita por los distintos cationes no está totalmente dilucidada. Sobre ella influyen factores tales como la valencia de los iones, solvatación, electronegatividad y potencial de ionización.

Otro factor de gran importancia en la adsorción es el valor de pH debido a la competencia entre los iones hidrógeno y los cationes de los metales pesados en la incorporación a los huecos del sistema.

Pueden considerarse tres tipos de centros activos sobre la superficie de la sepiolita (101):

- * Átomos de oxígeno de la lámina tetraédrica de silicio. Estos átomos actúan como débiles donadores de electrones en su interacción con las especies sorbidas, originando por lo tanto uniones débiles.
- * Moléculas de agua coordinadas con iones magnesio, las cuales pueden formar enlaces de hidrógeno.
- * Grupos Si-OH originados por la ruptura de enlaces Si-O-Si sobre la superficie externa de la lámina tetraédrica que compensa la carga residual aceptando un protón o grupo hidroxilo.

Estos grupos silanol, situados a intervalos de 5 Å a lo largo de los ejes de la fibra, y cuya abundancia depende de las dimensiones de la misma y de las imperfecciones del cristal, pueden interaccionar con moléculas absorbidas sobre la superficie externa de la sepiolita pudiendo llegar a formar enlaces covalentes con ciertas especies.

Las sepiolitas poseen una gran capacidad de adsorción de sustancias orgánicas parafínicas (102), así como de moléculas que contengan grupos amonio o nitrógeno en su estructura (103). Además, sus propiedades como agente decolorante (104, 105) y deodorante (106) determinan su uso industrial.

La sepiolita utilizada en el presente trabajo ha sido suministrada por TOLSA, S.A., y presenta como características más importantes un diámetro medio de poros de 200 Å, una superficie (BET) de 300 m²/g y un pH de 8,72 (107). El análisis químico y mineralógico efectuado proporcionó los siguientes datos:

- ANÁLISIS MINERALÓGICO

<u>DOLOMITA</u>	<u>CALCITA</u>	<u>FELDESPATO</u>	<u>CUARZO</u>	<u>SEPIOLITA</u>	<u>RESTOS ARCILLA</u>
--	< 5%	< 5%	Cont.	81%	13%

- ANÁLISIS QUÍMICO

<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>MgO</u>	<u>CaO</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>Mn₂O₃</u>	<u>P.C</u>
6,20	2,20	23,30	0,47	0,51	0,25	0,71	0,01	9,66

5.2.- INFLUENCIA DE LA EDAD DEL LODO EN LA ELIMINACION DE METALES PESADOS

En general, el nivel de eliminación de los distintos metales en el proceso de lodos activos depende del grado de afinidad del metal por la composición de la matriz polimérica constituyente de la masa celular.

La composición orgánica del lodo, función directa del tiempo de residencia celular, proporciona "huecos" para la unión de los metales (45, 108), aunque el mecanismo de enlace varía de un metal a otro (41, 47).

Considerando el esquema general sobre la constitución de la bacteria, microorganismo primario en el proceso de lodos activos dado por Wilkinson (109), figura 5.2-1., puede observarse que la fracción orgánica está constituida por tres partes fundamentales: polisacáridos intracelulares, pared celular y polímeros extracelulares.

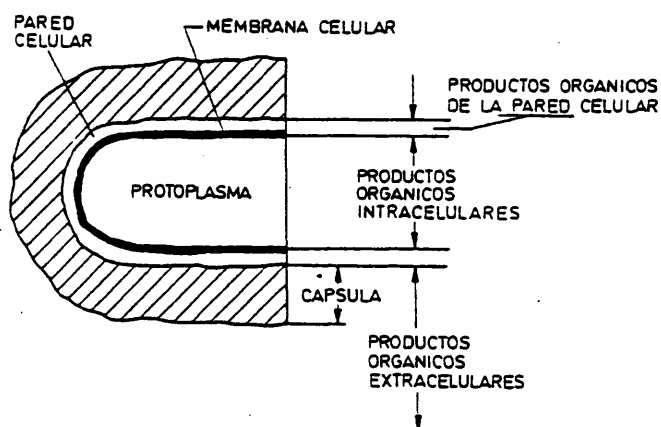


Figura 5.2.1.- Esquema general de la constitución de la bacteria.

Esta última fracción extracelular, que puede encontrarse unida directamente a la pared celular o desligada de ella, está constituida por polímeros extraordinariamente heterogéneos caracterizados por el amplio rango de pesos moleculares que abarcan desde 700 a más de $2 \cdot 10^6$.

Su composición, sumamente compleja, ha sido clasificada en base al peso molecular de los distintos componentes (65) englobándose en cuatro grupos fundamentales:

- * Humins: Compuestos de mayor peso molecular y prácticamente insolubles en disoluciones acuosas.
- * Acidos húmicos: Este grupo abarca a los polímeros de masa molecular intermedia, pudiendo solubilizarse bajo determinadas condiciones.
- * Acidos flúvicos: Denominados también sustancias húmicas menos condensadas. Su papel en el proceso de complejación de metales es muy importante debido

al gran número de grupos funcionales que presentan. Su estado natural en disoluciones acuosas es en forma soluble.

- * Acidos orgánicos amarillos: Este grupo se encuentra en el extremo de la serie de pesos moleculares representando el último estado de degradación de la materia húmica.

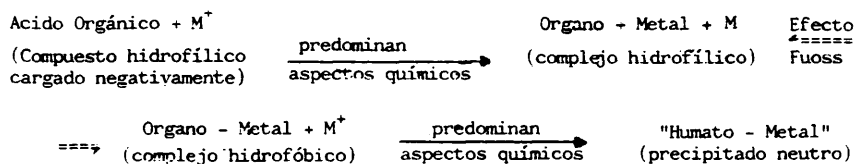
La proporción de cada uno de estos compuestos en las unidades de tratamiento biológico es función directa del tiempo de residencia celular.

Dick y Saunders (13) pusieron de manifiesto que un aumento del tiempo de residencia produce un aumento de la fracción flúvica debido a que los sistemas enzimáticos son capaces de liberar a los polímeros orgánicos de elevado peso molecular, cuya posterior hidrólisis conduce a un aumento de la fracción de menor peso molecular.

La capacidad que presentan las sustancias húmicas de complejar o adsorber a los distintos metales pesados se debe a las fuerzas atractivas existentes entre el material orgánico soluble coloidal y los iones metálicos presentes. Estas fuerzas atractivas varían, al igual que en el caso de la adsorción, existiendo desde uniones débiles, en las que los iones pueden ser fácilmente reemplazados -adsorción física-, hasta uniones muy fuertes indistingui**bles** de la típica adsorción química.

La repulsión mutua existente entre los grupos funcionales constituyentes de la materia orgánica origina configuraciones alargadas produciéndose, en presencia de iones metálicos, el denominado efecto Fuoss. Los cationes son atraídos por los grupos carboxil e hidroxil negativos, dando lugar a uniones que producen una notoria disminución en la repulsión intramolecular, promoviéndose el enrollamiento de la cadena polimérica.

El comportamiento de los ácidos húmicos en el proceso de eliminación de iones metálicos puede ser esquematizado según la siguiente secuencia de reacciones (62, 63):



5.3.- ELIMINACION DE METALES PESADOS EN EL PROCESO DE LODOS ACTIVOS

Las eficacias de eliminación alcanzadas son, en general, muy elevadas, por lo que se ha llegado a proponer el uso de lodos activos como adsorbentes de iones metálicos (23-25).

La eliminación de metales pesados en el proceso de lodos activos ha sido ampliamente estudiado debido al peligro potencial asociado al fenómeno.

La gran complejidad de los procesos por los que se lleva a cabo la eliminación de los iones metálicos en las unidades de tratamiento biológico en los que parece producirse con intensidad variable y simultáneamente fenómenos tales como precipitación de sales insolubles (27), adsorción por la biomasa activa (41, 42), y mecanismos pasivos de adsorción que incluyen superficies de adsorción y complejación por ligandos asociados con polímeros extracelulares del flóculo biológico (43-45) hace que no exista una teoría concreta que describa el fenómeno.

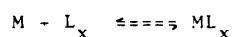
A pesar de ello se han propuesto interpretaciones relativas a la eliminación del metal por lodos activos, postulándose varias teorías que intentan describir el proceso. Incluyen, como aspectos fundamentales, la adsorción tanto física como química, adsorción, complejación y quelación. Todas ellas coinciden en la impor-

tancia que representa la matriz polimérica constitutiva de la biomasa activa.

Determinación de parámetros

El destino final de los metales pesados en las unidades de tratamiento biológico ha sido objeto de diversos modelos basados en los mecanismos descritos anteriormente. Entre ellos, destacan por su formulación y carácter predictivo los siguientes:

* Modelo de Rudd-Sterrit y Lester (45): Estos autores parten de la reacción de formación de complejos cuyas expresiones responden en el equilibrio a la forma siguiente:



siendo la constante de estabilidad de formación del complejo

$$K = \frac{[ML_x]}{[M] [L]^x} \quad (5.1)$$

A partir del desarrollo de la teoría de formación de complejos es posible obtener experimentalmente los parámetros de complejación expresando la concentración de metal ligando $[ML_x]$, como la diferencia entre la total presente $[M_T]$ y la total libre $[M]$; y $[L]$ como la concentración de lugares disponibles o capacidad de complejación efectiva.

Para el intervalo de concentraciones estudiado, acorde con el correspondiente a las unidades de tratamiento biológico, la relación entre el metal ligando y libre puede ser descrita por la expresión:

$$\frac{[M]}{[ML_x]} = \frac{[M]}{[L]} + \frac{1}{[L] \cdot K}$$

Las desviaciones respecto a este comportamiento se deben (110) a la formación de más de un complejo o a una estequiometría de complejación distinta a la referida 1:1.

* Modelo de Nelson (46): Parte de la caracterización de las isothermas de adsorción para obtener información acerca de la naturaleza de las interacciones físico-químicas involucradas en la superficie de inmovilización de los metales tóxicos.

Las isothermas que caracterizan las uniones formadas en el sistema metal-lodo activo suelen presentar las típicas curvas L ó S descritas en la clasificación dada por Giles (90).

Así, mientras que la curva S es indicativa de una adsorción competitiva con una moderada atracción intermolecular entre las especies adsorbidas, la curva L indica una reducción del número de huecos o sitios de enlace cuando la cantidad de metal adsorbido aumenta.

Estos fenómenos pueden ser descritos por la isoterma de Langmuir, cuya expresión dada en el apartado 4.3. responde a la forma:

$$n = \frac{Q [M] b}{1 + b [M]} \quad |5.2|$$

donde [M] equivale al denominado C_e , y n y Q tienen el mismo significado que el establecido anteriormente.

Si se considera que en una bacteria el número de centros activos, o huecos de enlace, de la superficie total, $[L_T]$, es igual a la suma de huecos libres y ocupados presentes en la misma tendremos:

$$[L_T] = [L^X] + [ML_X] / \gamma \quad |5.3|$$

donde $[L_T]$, superficie total (g/l)

γ , número de huecos de superficie por unidad de masa (mol/g).

Sustituyendo [5.3] en [5.1] se obtiene:

$$\frac{[ML_X]}{[L_T]} = \frac{\gamma [M]}{\gamma/k + [M]} \quad [5.4]$$

expresión que comparada con la forma convencional de la isoterma de Langmuir establece las siguientes relaciones:

$$n = \frac{[ML_X]}{[L_T]}$$

$$\gamma = Q$$

$$\gamma/k = b$$

Por tanto, resulta que la constante de adsorción de Langmuir, b , es proporcional al recíproco de la constante de equilibrio de complejación, k , por lo que tanto k como γ pueden determinarse a partir de los datos experimentales si éstos siguen el comportamiento del modelo de Langmuir.

Hay que hacer notar que tanto la constante de equilibrio del complejo, k , como la adsorción de Langmuir, b , son constantes de estabilidad condicional ya que sus valores dependen de condiciones experimentales tales como pH, concentración de ligandos orgánicos e inorgánicos, existencia de superficies competitivas para la unión, etc., lo que determina que su uso se limite a condiciones idénticas o muy similares a las que fueron determinadas.

* Modelo de Sarzanini (25): En el modelo propuesto por este autor se admite que la estequiometría de formación de complejos metal-lodo es 1:1, para que se cumpla el comportamiento del modelo de Langmuir, y se considera que el adsorbente se encuentra en fase ideal. Se define entonces una constante de equilibrio de adsorción que responde a la forma:

$$k = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}$$

donde a_{ML} , actividad del complejo $[ML_x] = (n/Q)$
 a_L , actividad del adsorbente $= (Q-n)/Q$
 a_M , actividad de los iones metálicos libres $= ([M] \cdot 10^{-3} MW)$
 donde MW es el peso atómico del metal considerado y
 γ , el coeficiente de actividad.

Comparando esta expresión con la dada por Langmuir, apartado 4.3.1., se llega a una forma de la constante de estabilidad condicional cuya expresión, en función de los parámetros de Langmuir, viene dada por:

$$k = \frac{b}{\gamma} 10^3 MW$$

5.4.- MECANISMOS DE ELIMINACION DE METAL POR SILICATOS NATURALES EN UN SISTEMA QUE CONTIENE MATERIA ORGANICA

La formulación de un mecanismo que explique satisfactoriamente la eliminación del metal en este complejo sistema ha de englobar todas aquellas interacciones posibles entre los distintos elementos constitutivos del mismo: silicato natural y sustancias orgánicas e inorgánicas en disolución.

El estado físico de los constituyentes inorgánicos depende de sus propiedades físico-químicas, por lo que estos elementos pueden encontrarse en forma de iones simples o como complejos acuosos de considerable estabilidad termodinámica. La introducción en el sistema de materia orgánica soluble puede originar la formación de complejos organo-metálicos cuya estabilidad termodinámica puede superar a sus equivalentes iones acuosos.

A partir de estas consideraciones puede establecerse que las especies relevantes del sistema serán:

- * sustancias orgánicas en disolución.
- * complejos organometálicos e iones complejos.
- * iones inorgánicos simples y/o acuosos.

La introducción en el sistema de un silicato natural produce, por una parte, una eliminación de la materia orgánica que es adsorbida en forma de película fina; y por otra, una eliminación de los constituyentes inorgánicos, más o menos compleja y diferente según el estado de los mismos.

En relación a los elementos presentes en disolución en forma de complejos, éstos pueden ser adsorbidos por las partículas de sepiolita del mismo modo que las moléculas orgánicas, ya que los complejos organo-metálicos presentan cierta afinidad por una fase orgánica de las características del sedimento formado por la partícula mineral y la película orgánica que la recubre (64, 111).

Por lo que se refiere a los elementos que no forman complejos, hay que diferenciar entre aquellos cuyos iones no presentan afinidad por la fase mineral -en ausencia de materia orgánica-, y los que sí la presentan.

En el primer caso, y dado que no existe tendencia a la complejación con la materia orgánica, resulta evidente que cual-quier incorporación a esta fase será debida a algún tipo de mecanismo sin relación alguna con el contenido en carbono orgánico soportado en la superficie mineral. En este punto, la teoría química resulta de poca utilidad para predecir el tipo de elementos y la clase de mecanismos que actúan, por lo que cualquier conclusión deberá basarse en trabajos experimentales.

Para el segundo caso expuesto, elementos con una afinidad positiva hacia la fase mineral pero que no forman complejos, existe una dependencia con el contenido de carbono orgánico. Así, mientras que en ausencia de materia orgánica estos elementos son adsorbidos proporcionalmente a su concentración, la presencia de material orgánico reduce el área superficial de la fase mineral disponible pa

ra reaccionar. Como consecuencia, la incorporación del metal a la superficie mineral presenta una relación adversa entre la concentración de elemento en cuestión y la de carbono orgánico.

Aplicado este esquema general al sistema propuesto, lo do-metal-silicato natural, resulta que las principales especies orgánicas partícipes son los ácidos húmicos, flúvicos y humins. además de los microorganismos, cuyo papel en la inmovilización del metal a través de interacciones bioquímicas específicas son de relativa importancia.

Con todo ello, y recordando que la fracción flúvica es la principal responsable del transporte de los iones metálicos -debido al gran número de grupos funcionales que presenta-, puede considerarse que las interacciones que se producen entre el metal, la materia orgánica y la fase mineral obedecen al esquema de reacciones dado por Curtis (64). que se muestra en la figura 5.4.1.

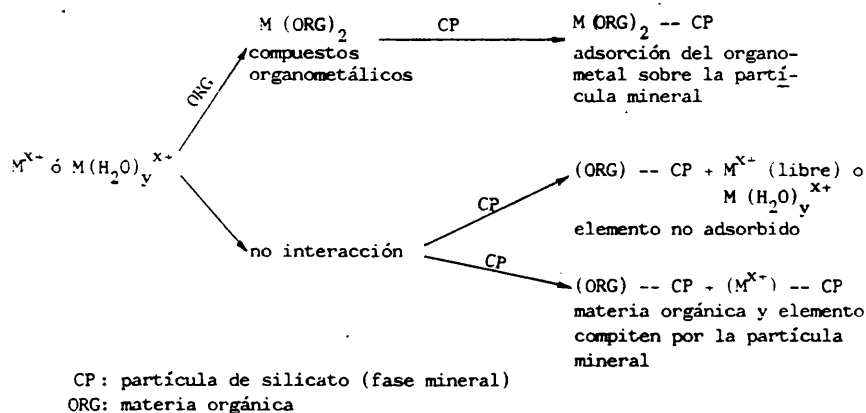


Figura 5.4.1.- Esquema de reacciones en el sistema metal-materia orgánica-silicato.

Estudios realizados indican que los silicatos naturales presentan superficies catalíticas que producen ciertas transformaciones en la materia orgánica (66). Asimismo, cabe señalar la mayor capacidad de adsorción al aumentar la masa molecular de las sustancias orgánicas. Por tanto, la presencia de silicatos origina un incremento en la relación fracción flúvica/fracción húmica (56, 67), tanto por el aumento de contenido en ácido flúvico, por transformación de los húmicos, como por la disminución de éstos por transformación, y por su eliminación por adsorción.

Estos fenómenos llevan a postular que la introducción de sepiolita en el tanque de aeración de las unidades de tratamiento biológico conducirá a un incremento de la eficacia depuradora del sistema debido, fundamentalmente, a las siguientes razones:

- * Aumento de la fracción flúvica, por lo que existirá mayor número de especies complejadas en relación a las libres.
- * Recubrimiento de las partículas de sepiolita por la fracción húmica dando lugar a la eliminación de estas sustancias y al origen de superficies organominerales, que presentan gran afinidad por los complejos flúvicos metálicos formados.
- * Eliminación de los iones metálicos afines a las superficies de los silicatos naturales.
- * Aumento de la eliminación por precipitación debido al aumento del pH que se origina en el medio acuoso en presencia de estos silicatos.

Por otra parte, la mayor densidad de la sepiolita en relación al lodo permitirá su fácil separación, lo que evitará la necesidad de operaciones auxiliares que encarezcan el proceso a la hora del tratamiento final del lodo en exceso.

PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

VI.- PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

6.1.- ESQUEMA GENERAL DE TRABAJO

El objeto fundamental del presente trabajo de investigación es, como ya se indicó anteriormente, el control de los efectos que ciertos metales pesados producen sobre la actividad de los lodos biológicos empleados en el tratamiento de las aguas residuales y evitar en lo posible su acumulación sobre la biomasa activa a fin de solventar los perjuicios posteriores que de ello derivan.

Los iones metálicos ensayados han sido $\text{Cu}(2+)$ y $\text{Cr}(3+)$. La investigación comprende fundamentalmente dos etapas claramente diferenciadas.

En la primera se han determinado las cinéticas de adsorción y las isotermas de adsorción de la sepiolita y de los lodos activos procedentes de depuradoras biológicas.

En el caso de la adsorción con sepiolita se determina en primer lugar el pH óptimo de operación, realizando ensayos a pH iniciales comprendidos en el intervalo 4.0-5.6; fuera del cual la estructura de la sepiolita se verá modificada o el ión metálico precipitaría en forma de hidróxido.

En cuanto a la experimentación con lodo activo, se determinó posteriormente la influencia de la edad del lodo en el proceso de eliminación del metal, para lo que se ensayaron dos tipos distintos de lodos procedentes de unidades biológicas que operaban con tiempo medio de residencia celular de 7 y de 12 días. Sobre los lodos caracterizados anteriormente se obtuvieron las isotermas de adsorción de los metales objeto de estudio, en condiciones de pH inicial 5, a fin de evitar la modificación del lodo y la precipitación de los hidróxidos correspondientes.

El ajuste del pH inicial de las disoluciones se realizó siempre con el ácido correspondiente al anión de la sal utilizada para la dosificación del metal o, en su caso, con NaOH .

Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la isoterma de Langmuir, cuya expresión quedó recogida en el apartado 4.

Posteriormente se procedió al estudio de la competencia en la adsorción de los iones metálicos por ambos adsorbentes.

La experimentación se desarrolló, en ambas fases, en régimen discontinuo, empleando un reactor tipo tanque de mezcla completa con agitación que operó a temperatura de 20°C.

El cálculo de la cantidad de metal adsorbida y residual, en cada caso, se determinó de la forma siguiente:

En los experimentos en presencia única de lodo activo, la concentración de metal residual se obtuvo por análisis de la muestra resultante de filtrar a través de papel de filtro. El medio filtrante fue previamente lavado con ácido a fin de neutralizar sus centros activos y posteriormente con agua, para arrastrar el exceso de ácido, que podría romper los complejos organo-metálicos formados.

En aquellos otros en los que se empleó únicamente sepiolita se analizó la disolución sobrenadante de la centrifugación de la muestra.

Por último, en los ensayos de adsorción con mezcla de lodo activo y sepiolita, la concentración total adsorbida se obtuvo a partir de la disolución filtrada en las condiciones anteriormente especificadas. La concentración adsorbida por la sepiolita se determinó por digestión de la muestra con SO_4H_2 y NO_3H concentrados, para la destrucción de la materia orgánica y, con ello, la liberación del metal acumulado en el lodo. La disolución obtenida se analizó como en los casos anteriores. Por diferencia entre ambas, se determinó la concentración de metal retenido por el lodo, en la cual hay que incluir la eliminada por adsorción y por precipitación.

Los métodos analíticos empleados para el análisis de los metales fue la absorción atómica.

Las condiciones de operación del aparato y técnicas em
pleadas se describen con mayor detalle en el apartado 6.4. de es
te capítulo.

En la segunda fase de la experimentación se estudió la
evolución en la eficacia depuradora del sistema en planta piloto
y operación continua, con la incorporación del adsorbente.

Para ello, se dosificó al tanque de aeración de la uni
dad biológica de lodos activos distintas cantidades de sepiolita.

Las condiciones de operación de la planta piloto fueron
fijadas en los valores óptimos determinados en anteriores trabajos
(112).

A partir de las eficacias depuradoras alcanzadas en las
condiciones óptimas de operación se obtuvo, a su vez, la relación
óptima sepiolita/lodo activo .

Se operó de la siguiente manera:

Establecimiento del régimen estacionario. Una vez carga
da la instalación con lodo biológico procedente de depuradora de
aguas urbanas, se alimentó a la planta disoluciones acuosas prepa
radas en el laboratorio, con cantidades conocidas de materia orgá
nica y nutrientes, según el procedimiento que se describe y justi
fica en el apartado 6.3.

Se determinó la evolución de la eficacia depuradora de
la planta, a fin de establecer el tiempo al cabo del cual se alcan
zó el régimen estacionario.

Alcanzadas las condiciones estacionarias, se incorpora
de forma continua al agua a tratar el ión metálico correspondien
te, al tiempo que se dosifica la sepiolita en el tanque de aera
ción de la planta.

En estas condiciones, se estudia de nuevo la evolución
de la eficacia depuradora en el transcurso del tiempo, hasta obte

ner la que corresponde al nuevo régimen estacionario originado por la presencia de la concentración de metal alimentado.

Los resultados obtenidos se recogen y discuten en el apartado correspondiente de esta Memoria.

A fin de mantener constante la concentración de sepiolita en suspensión en el sistema, así como para la purga de metal y evitar la degradación del silicato empleado por la acción de los ácidos húmicos, observado en ensayos previos de este trabajo, se elimina periódicamente del sedimentador una cantidad de sepiolita igual a la alimentada.

La influencia de los metales ensayados sobre el sistema de tratamiento biológico utilizado se ha estudiado desde los siguientes aspectos:

- Variación de la eficacia depuradora
- Efecto sobre la acumulación del metal en el lodo biológico
- Incidencia sobre la sedimentabilidad de los lodos

El rendimiento de depuración se ha evaluado en cada caso a partir de variaciones de DQO en el agua residual antes y después del tratamiento. La utilización de la DQO como variable de control resulta perfectamente admisible al haberse utilizado para la preparación de las aguas sustratos sencillos, totalmente biodegradables, como se verá en el apartado 6.3.

La acumulación del metal en el flóculo biológico se ha seguido a través de la concentración del metal acumulado en el lodo del tanque de aeración.

6.2.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION EXPERIMENTAL

En esta parte de la investigación se utilizó una instalación experimental cuyo diseño corresponde al sistema convencional de lodos activos.

La planta piloto consta de: Dos tanques de aeración de cinco litros provistos de difusores en su parte inferior para la entrada de aire, con sistema de medida de caudal; dos sedimentadores con un volumen y una superficie individuales de 6000 cm^3 y 256 cm^2 , respectivamente; dos bombas para la alimentación del agua residual, y un compresor que suministra aire a los tanques de aeración.

La recirculación de lodos desde los sedimentadores a los tanques de aeración se realiza mediante dos pequeñas bombas manut. actuadas por aire, mediante válvulas de solenoide, pudiéndose controlar el caudal y el intervalo de tiempo transcurrido entre dos operaciones sucesivas.

La concentración de biomasa del sistema se determina diariamente, manteniéndose en el intervalo deseado mediante la adecuada purga de lodos que se practica desde el sedimentador, que dispone en su parte inferior de una válvula manual para tal fin.

La concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aeración y el pH son variables también controladas a lo largo del proceso, como se indica posteriormente.

En la figura 6.1. se presenta el esquema de la planta experimental empleado. Hay que señalar que el modo de funcionamiento de los conjuntos tanque de aeración-sedimentador usados en la presente investigación ha sido en paralelo, aunque el sistema experimental admite también la operación en serie de ambos conjuntos.

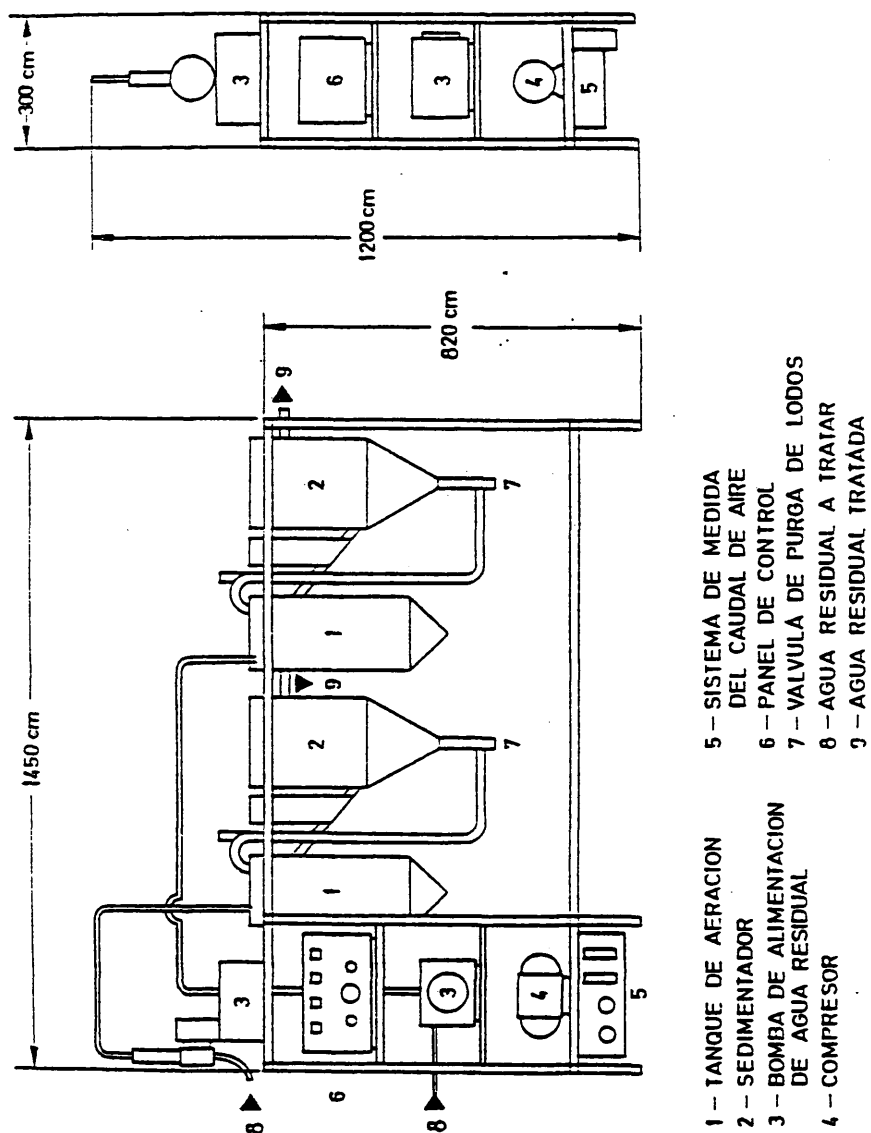


Figura 6.1.- Esquema de la instalación experimental.

6.3.- PREPARACION DE LAS AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales alimentadas al sistema se han preparado en el laboratorio a base, fundamentalmente, de compuestos orgánicos y sales inorgánicas correspondientes a los metales cuya influencia se ha investigado.

La elección de los compuestos orgánicos, glucosa y glutámico, deriva de su sencilla estructura, que hace que resulten totalmente biodegradables, lo que permite trabajar con la DQO en lugar de la DBO, como propiedad de control de la eficacia del sistema.

Este hecho, además de simplificar el análisis, resuelve el problema de la determinación de la DBO en presencia de metales pesados, circunstancia que supondría una fuente de incertidumbre en los resultados analíticos, dependiente del propio efecto del metal sobre la actividad de los microorganismos que es, precisamente, lo que se trata de determinar en el trabajo.

La dosificación de los sustratos orgánicos elegidos se efectuó en concentraciones tales que la DBO_5 del agua residual preparada resultara aproximadamente igual a la correspondiente a un agua residual típica de origen urbano, es decir, de unos 400 mg DBO_5/l .

También se adicionaron nutrientes en cantidades de 45 mg de N/g de DBO_5 y 9 mg de P/g de DBO_5 presentes en cualquier agua residual. Estos elementos se dosificaron como $(NH_4)_2HPO_4$ - y NH_4NO_3 .

Los metales pesados se añadieron, como ya se ha indicado, en forma de sales inorgánicas solubles a la concentración empleada. Se utilizaron las siguientes sales: $CuSO_4$ anhidro y - $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

6.4.- PROPIEDADES CONTAMINANTES CONTROLADAS Y METODOS DE ANALISIS

En el agua residual a tratar se han determinado inicialmente las siguientes características:

- * Demanda química de oxígeno
- * Concentración de metal pesado
- * pH

En el tanque de aeración:

- * Concentración de sólidos volátiles en suspensión (biomasa)
- * Concentración de metal pesado
- * Concentración de oxígeno disuelto

En el efluente tratado:

- * Concentración de metal pesado
- * Concentración de sólidos volátiles en suspensión
- * Demanda química de oxígeno
- * pH

Sólidos en suspensión

Los sólidos en suspensión presentes en las aguas residuales se encuentran divididos en fijos y volátiles, según desaparecen o no por calcinación a $550 \pm 50^{\circ}\text{C}$ en horno con circulación de aire, siendo la naturaleza de los mismos tanto orgánica como inorgánica.

Aunque no siempre es rigurosamente cierto, los sólidos en suspensión volátiles se consideran de naturaleza orgánica idéntica.

tificándolos con la concentración de biomasa, mientras que los fijos se toman como materia inorgánica.

Para determinar el contenido de sólidos totales en suspensión se filtra un volumen dado de la muestra a analizar y se seca en estufa a 105°C hasta pesada constante. Posteriormente, el residuo se calcina a 550°C, en horno con circulación de aire, hasta pesada constante y de la diferencia de ambas se obtiene la concentración en sólidos en suspensión volátiles que se expresa en miligramos/litro.

Demanda química de oxígeno

Los dos métodos de análisis actualmente utilizados para determinar el contenido de materia orgánica de las aguas residuales son la DBO_5 y la DQO .

En general, la DQO ofrece resultados más elevados que la DBO_5 , ya que existen compuestos que pueden ser oxidados químicamente pero no biológicamente. Sin embargo, la naturaleza de los sustratos empleados permite utilizar la DQO como variable de control y soslayar los inconvenientes derivados del empleo de la DBO_5 .

La DQO suele tomarse como medida de la cantidad de materia orgánica presente en el agua, lo que no es rigurosamente cierto debido a la presencia en el agua de iones inorgánicos -cloruro, bromuro, sulfito, etc.- oxidables también mediante los reactivos empleados. Por otra parte, no toda la materia orgánica resulta totalmente oxidable incluso con los oxidantes más enérgicos.

En la presente investigación, la eficacia de depuración biológica del sistema se ha evaluado en términos de la DQO del agua residual utilizando el método del dicromato por microdigestión en un bloque termostático a 150°C, que constituye una variante del método clásico de Moore (113).

El procedimiento consiste en tratar un volumen del agua a analizar con un exceso de dicromato, en medio sulfúrico, utilizando sulfato de plata como catalizador y sulfato mercuríco para complejar los cloruros que pudiera contener el agua.

La digestión se realiza en tubos de ensayo, con tapa roscada, de 12 ml de volumen que se calientan en un bloque termotático a 150°C durante dos horas.

La disolución digestora está compuesta por 13,333 g de Ag_2SO_4 , 9,8 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 12,0 g de HgSO_4 en 1 l de ácido sulfúrico concentrado.

A cada tubo se añaden 2,5 ml de dicha disolución y 2 ml de agua a analizar, previamente diluída al 50%. En los ensayos en blanco se le añaden 2 ml de agua destilada a la disolución digestora.

Terminada la digestión, el exceso de dicromato se valora con una disolución 0,0125 N de sal de Mohr, en medio ácido, empleando una disolución de ferroína como indicador.

Dado que la disolución de sal de Mohr no es una sustancia patrón tipo primario, es necesaria su titulación con una disolución 0,025 N de dicromato potásico.

Con todo ello la expresión que permite obtener la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica presente en un volumen determinado de agua, DQO, utilizando dicromato como oxidante, es:

$$\text{DQO} = \frac{(V_B - V_M) \cdot N \cdot f \cdot v}{V \cdot 10^{-3}} \quad (\text{ppm})$$

donde: V_B y V_M , representan los volúmenes de disolución de sal de Mohr consumidos en el ensayo en blanco y el correspondiente a la muestra respectivamente (ml)

V , el volumen de agua residual tratada (1 ml si se diluyó al 50% y 2 ml si se introduce la muestra directamente)

N, la normalidad de la sal de Mohr (0,0125)
f, el factor de normalización ($10.0,025/V_F \cdot 0,0125$)
 V_F , el volumen de disolución de sal de Mohr consumidos en la factorización de 10 ml de dicromato potásico 0,025 N (ml)

Expresión que puede simplificarse a:

$$DQO = \frac{(V_B - V_M)}{V \cdot V_F} \cdot 2000 \text{ (ppm)}$$

pH

La concentración de protones es un parámetro importante de calidad de aguas residuales. Además es una variable que presenta gran influencia sobre la actividad de los microorganismos responsables de la depuración biológica.

Su determinación periódica se ha realizado utilizando un pH-metro Methron Herison, modelo E-512, con electrodo combinado standard, vidrio-Ag/AgCl.

Oxígeno disuelto

El tratamiento de aguas residuales mediante lodos activos es un proceso aerobio, por lo que los microorganismos responsables de la degradación biológica requieren la presencia de oxígeno disuelto en el correspondiente tanque de aeración.

El control de esta variable se ha efectuado periódicamente utilizándose un aparato de célula polarográfica Scientific-Precision.

La concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aeración se ha mantenido en -aproximadamente- 4 mg/l. Este valor

obedece a que para niveles de concentraciones inferiores a éste, se ven favorecidos los procesos de degradación anaerobios frente a los aerobios, mientras que con el nivel fijado las bacterias muestran una actividad aceptable a la vez que se desarrollan protozoos en cantidades suficientes para asegurar una buena sedimentación del lodo.

Metales pesados

Los análisis de los metales pesados se han realizado en todos los casos por espectrofotometría de absorción atómica.

El aparato utilizado fue Instrumentation Laboratory 357, de haz simple y un sólo canal.

En la tabla 6.1. se especifican las condiciones de análisis empleadas para cada uno de los elementos metálicos ensayados.

Tabla 6.1.- Condiciones de análisis para los metales pesados ensayados

Metal	Cobre	Cromo
Fuente de luz	Cátodo hueco	Cátodo hueco
Corriente de lámpara (mA)	5	6
Longitud de onda (nm)	324,7	357, 9
Anchura de rendija (m)	320	160
Paso de banda (nm)	1,0	0,5
Llama	Aire-Acetileno	Oxido de nitrógeno-Acetileno
Interferencias	----	----

RESULTADOS, INTERPRETACION Y DISCUSION

VII.- RESULTADOS. INTERPRETACION Y DISCUSION

7.1.- EXPERIMENTOS EN DISCONTINUO

Como ha quedado expuesto en el apartado 6.1., en el que se presenta el esquema general de trabajo, se estudió en discontinuo las cinéticas de adsorción de los iones metálicos Cu(II) y Cr(III), determinándose, además, las isothermas correspondientes a los sistemas formados por metal-lodo y metal-sepiolita.

Asimismo, se realizó el estudio de la influencia de la edad del lodo en el proceso y de la competencia entre adsorbentes para los iones ensayados.

7.1.1.- Ensayos con lodos activos

A fin de determinar la influencia de la edad del lodo en el proceso de eliminación de los metales pesados objeto de estudio se realizaron ensayos con lodos de edades correspondientes a 7 y 12 días, en las condiciones indicadas en el apartado 6.

Las tablas 7.1.1.1. y 7.1.1.2. recogen los resultados relativos a la adsorción de los metales, para cada tipo de lodo, en función del tiempo de contacto y en presencia de distintas concentraciones iniciales de cobre y cromo respectivamente. Estos datos se representan en las figuras 7.1.1.1. y 7.1.1.2.

La reducción porcentual en la concentración de metal que se obtiene en cada caso se presenta en las tablas 7.1.1.3, y 7.1.1.4. para el cobre y cromo, respectivamente.

En la figura 7.1.1.3. se representan conjuntamente estos resultados. Se pone de manifiesto que el tiempo de contacto necesario para alcanzar la máxima adsorción en todos los casos es de, aproximadamente, 45 minutos, e independiente del tipo de metal, concentración y edad del lodo.

La edad del lodo tiene una influencia contraria sobre la eficacia de eliminación de cada uno de los iones metálicos considerados.

Como puede apreciarse, mientras que el nivel de eliminación del cobre por lodos de edades de 7 días es, aproximadamente, un 12% inferior al alcanzado con lodos de 12 días, independientemente de la concentración inicial de metal: en el caso del cromo el grado de eliminación alcanzado para distintas concentraciones de metal, en función de la edad del lodo, presenta una variación irregular y contraria a la observada en el otro metal. El efecto de la edad del lodo sobre la eliminación del cromo disminuye con la concentración inicial, de modo que a concentraciones de 32 mg/l. los lodos de 7 y 12 días presentan eficacias idénticas.

El mayor grado de eliminación de los lodos puede explicarse atendiendo al papel que juega el tamaño del ión en el mecanismo por el cual se produce la eliminación de los iones: adsorción sobre la matriz polimérica constitutiva del lodo activo.

En tanto que el Cu(II) , con un radio iónico de 0.80 Å, puede formar complejos basados en uniones carboxi e hidroximetal, el Cr(III) , con uno de 0.64 Å, es incapaz -estéricamente- de formar complejos basados en uniones carboxi-metal.

La diferencia observada en el comportamiento de ambos iones respecto a la edad del lodo se debe al aumento que se produce de la fracción flúvica integrante de la matriz polimérica constitutiva del lodo a medida que aumenta su edad, produciéndose un incremento de los grupos carboxil en la superficie polimérica de la biomasa activa.

En las tablas 7.1.1.5. a 7.1.1.8. se recogen los datos experimentales correspondientes a las isoterms de adsorción representativas del fenómeno, así como los valores predichos por los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz para los iones cobre y cromo y los dos tipos de lodos ensayados. Estos resultados se representan gráficamente en las figuras 7.1.1.4. y 7.1.1.5.

La desviación en el comportamiento del sistema respecto a cada uno de los modelos pone de manifiesto que es el de Langmuir, pese a su sencillez, el que mejor reproduce los resultados -con errores relativos inferiores al 5%-.

Las ecuaciones obtenidas por aplicación de este modelo son:

METAL	EDAD DEL LODO	ECUACION	COEF. CORR.
Cu(II)	7 días	$\frac{1}{n} = 0.0290 + 0.0658 \frac{1}{C_e}$	0.994
Cu(II)	12 días	$\frac{1}{n} = 0.0250 + 0.0143 \frac{1}{C_e}$	0.999
Cr(III)	7 días	$\frac{1}{n} = 0.0368 + 0.0459 \frac{1}{C_e}$	0.998
Cr(III)	12 días	$\frac{1}{n} = 0.0348 + 0.1486 \frac{1}{C_e}$	0.998

donde: n. concentración de metal adsorbido por unidad de peso de adsorbente (g/kg), y

C_e . concentración residual de metal en el equilibrio (mg/l)

Dado que en la eliminación de los iones metálicos de las aguas por los lodos activos intervienen procesos de complejación, con los centros activos de la matriz polimérica se ha determinado, finalmente, la constante de estabilidad condicional (K), y la capacidad de complejación (L) de los lodos para cada uno de los iones metálicos ensayados.

A su vez, los resultados experimentales obtenidos y los correspondientes parámetros de estabilidad condicional y de capacidad de complejación del cobre se han comparado con los encontrados en la bibliografía.

La relación entre la concentración de metal libre y la de metal enlazado, $[M]/[ML_x]$, como función de la concentración de metal libre ha sido propuesta por Lester para el cálculo de las constantes K y L.

En las figuras 7.1.1.6. y 7.1.1.7. se representan los valores experimentales así como las ordenadas en el origen de las rectas de ajuste de los valores experimentales correspondientes a la parte lineal de la gráfica, cuyo significado físico-químico es la inversa del producto de los parámetros K y L de complejación del cobre y cromo, respectivamente.

El comportamiento del cobre indica la presencia de dos tipos de ligandos en el lodo activo. A bajas concentraciones del ión metálico la complejación está regida por los ligandos que proporcionan uniones más fuertes. Al aumentar la concentración del ión, y una vez ocupados estos ligandos, la complejación continúa a través de uniones de carácter más débil.

De la representación gráfica se deduce también la diferencia existente entre los ligandos que participan en la complejación del cobre, y los correspondientes al cromo. En este último la inflexión a baja concentración de ión metálico es menos acusada, lo que pone de manifiesto la menor estabilidad de las uniones de coordinación con el lodo.

Los valores de las constantes de estabilidad condicional y de capacidad de complejación determinados por aplicación de los modelos de Lester, de Nelson y de Sarzanini, se recogen en la Tabla 7.1.1.9. para cada uno de los metales y edades del lodo estudiados.

A su vez, en la Tabla 7.1.1.10. se han reunido los resultados bibliográficos correspondientes al cobre, del que se han publicado mayor número de datos.

Si bien encontramos los resultados concordantes con los bibliográficos, obtenidos aplicando el mismo modelo, cabe destacar la discrepancia de los resultados obtenidos -tanto en este trabajo como en los encontrados en la bibliografía- cuando los modelos utilizados son distintos.

Las desviaciones entre los resultados obtenidos a partir de los distintos modelos son, evidentemente, consecuencia de las hipótesis de partida.

En el modelo de Sarzanini, la introducción del coeficiente de actividad basado en la fuerza iónica, referida a la sal del ión metálico correspondiente, no describe cuantitativamente las interacciones en un sistema tan complejo como el objeto de estudio, en donde la existencia de otros iones y factores biológicos no son considerados.

Los modelos de Lester y de Nelson conducen a valores del mismo orden de magnitud de las constantes de estabilidad condicional. En el modelo de Lester, como se indicó en el apartado 5.3., se obtienen parámetros de complejación independientes para cada uno de los dos grupos de ligandos que intervienen fundamentalmente en la complejación. Por su parte, Nelson estudia el fenómeno de la complejación en su conjunto, sin hacer distinción entre la naturaleza de los ligandos.

Las constantes de estabilidad, expresadas como $\log K$, y las capacidades de complejación, L , ponen de manifiesto la mayor afinidad del cobre por los ligandos de la matriz polimérica del lodo cuanto mayor es su edad, en tanto el cromo presenta una afinidad contraria, es decir, decreciente con la edad del lodo.

Empleando modelos iguales, la diferencia entre los valores bibliográficos y los obtenidos en esta investigación obedecen a las distintas condiciones experimentales empleadas.

En tanto la bibliografía recoge los resultados obtenidos a $\text{pH} = 7$ -a edades de lodo de 6 días-, en este trabajo las condiciones de operación han sido $\text{pH} = 5$, a fin de evitar el efecto conjunto de complejación y precipitación, y la edad del lodo se sitúa en 7 y 12 días, valores más concordantes con los de operación en planta real.

Tabla 7.1.1.1.- Cinética de adsorción del cobre sobre lodos activos de dos edades

C inicial ppm	T min g/kg	0	15	30	60	90	105
29	$\theta_c = 12$ días	0,0	22,0	31,0	35,5	37,5	37,5
	$\theta_c = 7$ días	0,0	23,5	28,0	30,5	31,0	31,0
175	$\theta_c = 12$ días	0,0	17,5	25,0	31,0	32,0	32,0
	$\theta_c = 7$ días	0,0	17,0	22,0	24,5	25,0	25,0
8	$\theta_c = 12$ días	0,0	10,0	13,0	15,0	15,5	16,0
	$\theta_c = 7$ días	0,0	11,0	13,5	14,5	14,5	14,5
5	$\theta_c = 12$ días	0,0	8,5	10,0	10,0	10,0	10,0
	$\theta_c = 7$ días	0,0	7,5	8,0	8,5	8,0	8,5

Tabla 7.1.1.2.- Cinética de adsorción de cromo sobre lodos activos de dos edades

C inicial ppm	T min g/kg	0	15	30	60	90	105
32	$\theta_c = 12$ días	0,0	17,5	25,0	27,5	27,5	27,5
	$\theta_c = 7$ días	0,0	15,0	20,0	25,0	25,0	25,0
22	$\theta_c = 12$ días	0,0	12,5	18,0	20,5	21,5	22,0
	$\theta_c = 7$ días	0,0	15,0	20,0	22,5	23,0	23,0
75	$\theta_c = 12$ días	0,0	8,5	10,0	10,0	10,0	10,0
	$\theta_c = 7$ días	0,0	10,5	12,5	12,5	12,5	12,5
5	$\theta_c = 12$ días	0,0	5,0	7,3	7,5	7,5	7,5
	$\theta_c = 7$ días	0,0	7,0	9,5	9,5	9,5	9,5

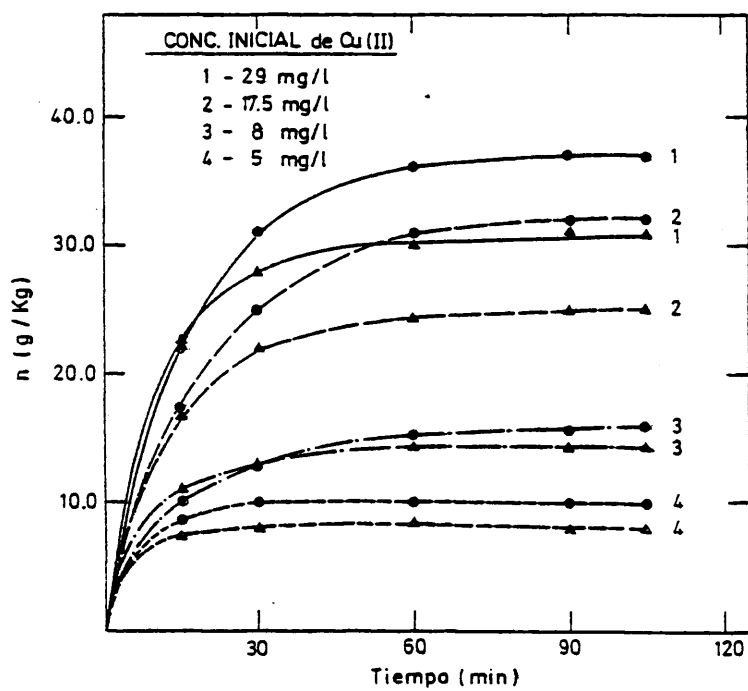


Figura 7.1.1.1.- Influencia de la edad del lodo en la cinética de adsorción del Cu(II).
(Δ θ_c = 7 días, \bullet θ_c = 12 días).

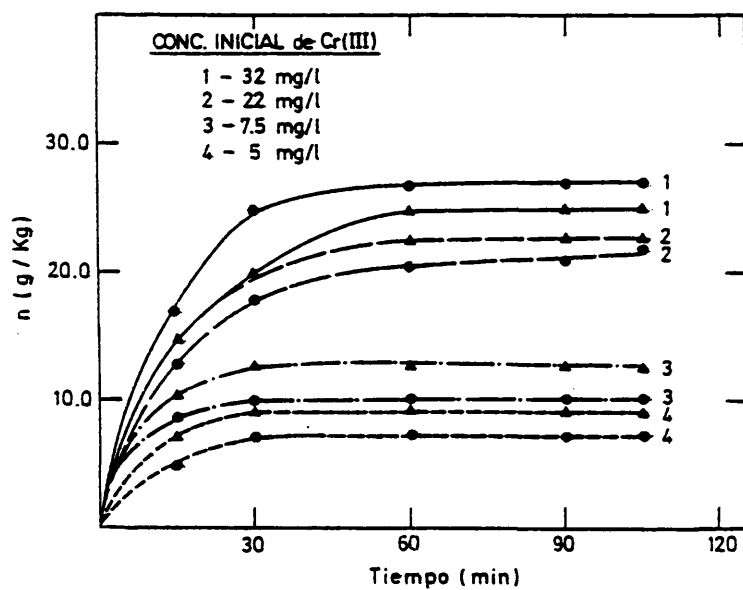


Tabla 7.1.1.2.- Influencia de la edad del lodo en la cinética de adsorción del Cr(II).
(▲ $\theta_c = 7$ días, ● $\theta_c = 12$ días)

Tabla 7.1.1.3.- Rendimiento de eliminación de cobre mediante lodos activos de dos edades (pH inicial: 5.0. Concentración de lodo: 0.5 g/l).

$\theta_c = 7$ días		$\theta_c = 12$ días	
Concentración inicial (mg/l)	Eliminación (%)	Concentración inicial (mg/l)	Eliminación (%)
29,4	51,4	29,0	65,5
24,7	59,5	24,8	73,4
17,5	71,4	17,6	88,6
12,8	78,1	14,6	92,5
8,7	81,6	8,6	95,4
5,1	84,3	5,4	96,3

Tabla 7.1.1.4.- Rendimiento de eliminación de cromo mediante lodos activos de dos edades (pH inicial: 4.5. Concentración de lodo: 0,5 g/l).

$\theta_c = 7$ días		$\theta_c = 12$ días	
Concentración inicial (mg/l)	Eliminación (%)	Concentración inicial (mg/l)	Eliminación (%)
32,5	38,5	34,7	36,0
22,2	55,0	24,4	45,5
15,6	68,0	14,9	55,7
11,8	76,3	12,8	61,0
7,8	84,6	7,5	66,7
5,5	87,2	5,0	72,0

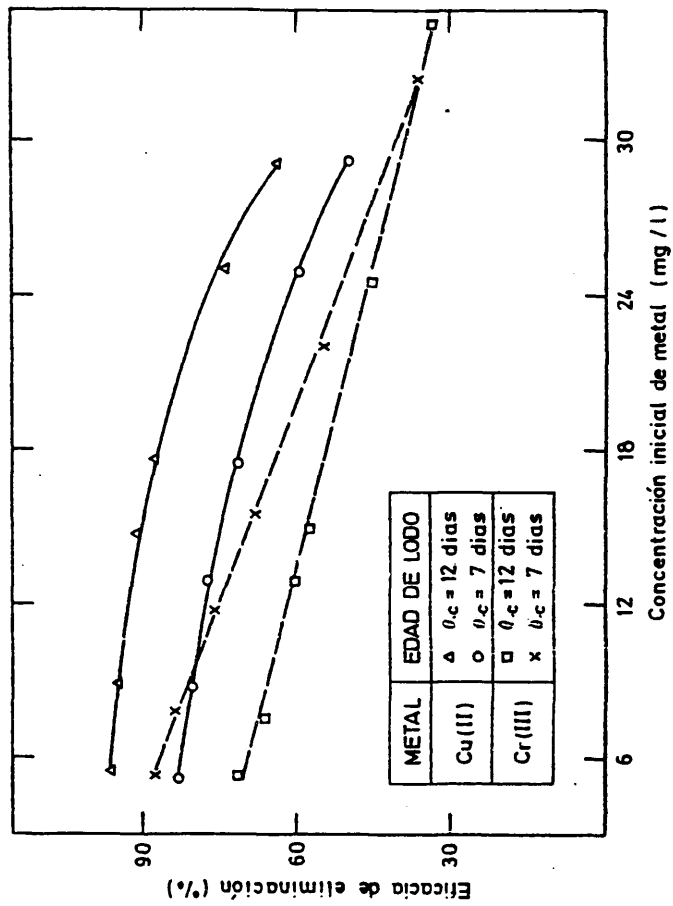


Figura 7.1.1.3.- Eficacia de eliminación del metal en función de la concentración inicial de metal para lodos de distintas edades

Tabla 7.1.1.5.- Isoterma de adsorción del sistema Cu(II)/lodo activo. $\theta_c = 7$ días. Con concentración de lodo: 0,5 g/l; pH: 5,0.

CONCENTRACION DE COBRE		CONCENTRACION DE COBRE ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INITIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSNITZ
			g/kg	% E	g/kg	% E	g/kg
37,8	22,2	31,200	31,056	0,5	43,989	41,0	35,229
29,4	14,3	30,200	29,498	2,3	35,373	17,1	30,215
24,7	10,0	29,400	27,855	5,0	29,626	0,7	26,668
17,5	5,0	25,000	23,810	3,5	21,012	1,6	20,936
12,8	2,8	20,000	19,231	3,8	15,763	21,2	17,100
10,3	2,0	16,600	16,130	2,8	13,342	19,7	15,205
8,7	1,6	14,200	14,286	0,6	11,945	15,8	14,065
7,1	1,1	12,000	11,363	5,0	9,920	17,3	12,341
5,1	0,8	8,600	8,695	1,1	8,472	1,5	11,042
3,6	0,5	6,200	6,211	0,2	6,711	8,2	9,371
1,6	0,2	2,800	2,793	0,2	4,261	52,2	6,806
							> 100

Tabla 7.1.1.6.- Isoterma de adsorción del sistema Cu(II)/lodo activo. $\theta_c = 12$ días. Concentración de lodo: 0,5 g/l; pH: 5,0.

CONCENTRACION DE COBRE		CONCENTRACION DE COBRE ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	LADO g/kg	LANGMUIR g/kg	PREINDLICH g/kg	% E.	PRAUSNITZ g/kg	% E.
33,8	14,0	39,600	38,910	44,542	12,5	41,654	5,1
30,9	12,0	37,800	38,461	42,071	11,3	40,303	6,6
29,0	10,0	38,000	38,341	40,622	6,9	38,761	2,0
27,6	8,6	38,000	38,023	38,978	2,6	37,530	1,2
24,8	6,6	36,400	37,313	36,254	0,4	35,464	2,6
21,2	4,0	34,400	35,336	31,608	8,1	31,860	7,4
17,6	2,0	31,200	31,446	26,144	16,2	27,467	11,9
15,7	1,4	28,600	28,653	23,712	17,1	25,451	11,0
14,6	1,1	27,000	27,027	22,196	17,8	24,771	8,2
8,6	0,4	16,400	16,556	16,826	2,6	19,466	18,7
5,4	0,2	10,400	10,395	13,918	33,8	16,783	61,3

Tabla 7.1.1.7.- Isoterma de adsorción del sistema Cr(III)/todo activo. $\theta_c = 7$ días. Concentración de todo: 0,5 g/l; pH: 4,5.

CONCENTRACION DE (CRONO)			CONCENTRACION DE CRONO ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	(CRONO) g/kg	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSNITZ	
			g/kg	% E.	g/kg	% E.	g/kg	% E.
37,8	25,0	25,600	25,906	1,2	29,361	14,7	27,789	8,5
32,5	20,0	25,000	25,575	2,3	27,698	10,8	26,430	5,7
22,2	10,0	24,400	24,154	1,0	23,109	5,3	22,617	7,3
18,5	6,6	23,800	22,847	4,0	20,732	12,9	20,601	13,4
15,6	5,0	21,200	21,739	2,5	19,281	9,0	19,354	8,7
11,8	2,8	18,000	18,868	4,8	16,570	7,9	16,989	5,6
9,5	1,6	15,800	15,267	3,4	14,316	9,4	14,982	5,1
8,5	1,4	14,200	14,368	1,2	13,825	2,6	14,538	2,4
7,8	1,2	13,200	13,333	1,0	13,279	0,6	14,044	6,4
6,7	0,9	11,600	11,377	1,9	12,318	6,2	13,164	13,5
5,5	0,7	9,600	9,765	1,7	11,535	20,1	12,441	29,6

1
2
1

Tabla 7.1.1.1.8.- Isoterma de adsorción del sistema Cr(III)/lodo activo. $\theta_c = 12$ días. Con-
centración de lodo: 0,5 g/l, pH: 4,5.

CONCENTRACION DE CROMO			CONCENTRACION DE CROMO ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	LANGMUIR		FREÜNDLICH		PRAUSNITZ	
			g/kg	% E	g/kg	% E	g/kg	% E
34,7	22,2	25,000	24,038	3,9	28,888	15,5	26,833	7,3
28,0	16,1	23,800	22,831	4,0	24,459	2,7	23,247	2,3
24,4	13,3	22,200	21,739	2,1	22,155	0,2	21,346	3,8
14,9	6,6	16,600	17,482	5,3	15,412	7,1	15,611	5,9
12,8	5,0	15,600	15,480	0,8	13,347	14,4	13,790	11,6
7,5	2,5	10,000	10,593	5,9	9,321	6,7	10,119	1,2
5,0	1,4	7,200	7,199	0,0	6,903	4,1	7,811	8,4
3,8	1,0	5,600	5,450	2,6	5,799	3,5	6,721	2,0
2,8	0,7	4,200	4,244	1,0	4,821	14,8	5,732	36,5

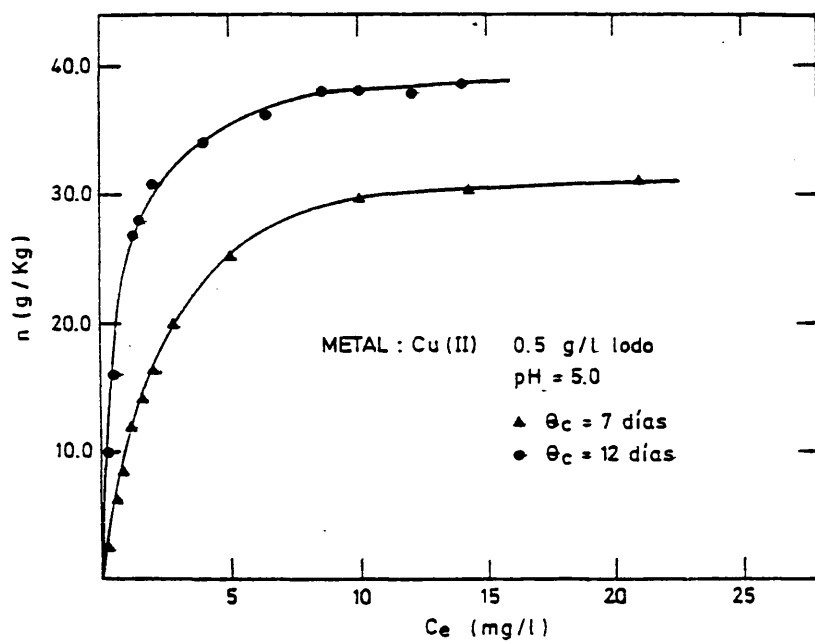


Figura 7.1.1.4.- Isoterma de adsorción de Cu(II) sobre lodos de dos edades

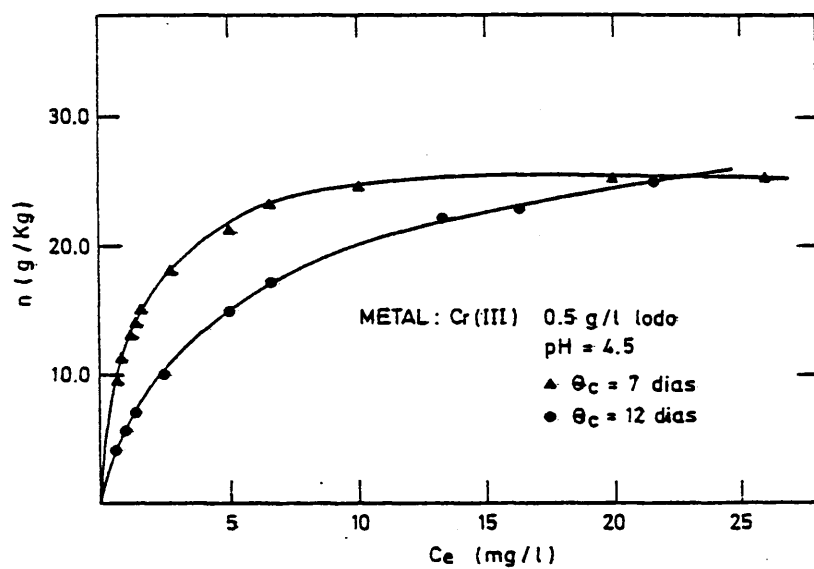


Figura 7.1.1.5.- Isotherma de adsorción de Cr(III) sobre lodos de dos edades

Tabla 7.1.1.9.- Parámetros de complejación para el sistema Iodo activo-Cu(II) y Iodo activo-Cr(III)

Metal	θ_c días	$\lg K_1^a$	I_1^a mmol.gr^{-1}	$\lg k_2^a$	I_2^a mmol.gr^{-1}	$\lg K^b$	I^b mmol.gr^{-1}	$\lg K^c$
Cu	7	7,22	0,038	6,25	0,283	5,99	0,53	4,5
	12	7,90	0,078	6,70	0,315	6,60	0,63	5,1
Cr	7	6,87	0,096	6,14	0,280	6,05	0,52	4,8
	12	6,040	0,164	5,90	0,241	5,50	0,55	4,3

a.- Método de Lester et al

b.- Método de Nelson

c.- Método de Sarzanini

1.- Baja concentración de metal

2.- Alta concentración de metal

Tabla 7.1.1.10.- Parámetros de complejación para el sistema lodo activo-Cu(II).

METAL	lg K		I. (mmol·g ⁻¹)		CONDICIONES DE OPERACION
	CONCENTRACION DE METAL BAJA	CONCENTRACION DE METAL ALTA	CONCENTRACION DE METAL BAJA	CONCENTRACION DE METAL ALTA	
Cu I	7,05	5,22	0,004	0,034	lodo concentrado por extracción a 100°C pH = -, θ_c = - pH = 7 θ_c = 6 días pH = 7 θ_c = 6 días pH = 7 θ_c = 5 días pH = 5 θ_c = -
2	7,40	6,00	0,019	0,070	
3	8,32	6,71	0,040	0,250	
4		5,66	#		
5		4,96	--		

1.- FORSTER

2.- RUDD

3.- LESTER

4.- NELSON* (no determinado por apreciarse precipitación)

5.- SARZANTINI

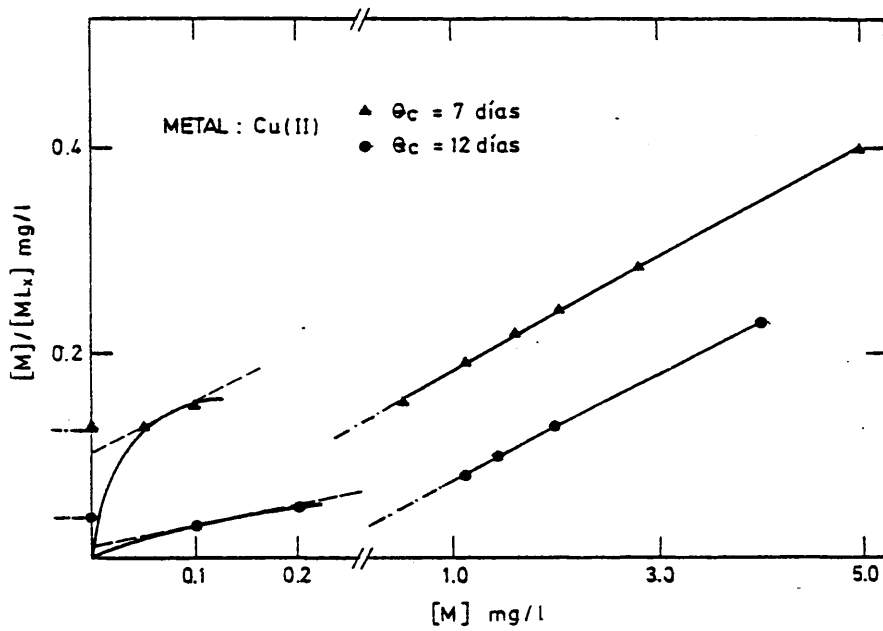


Figura 7.1.1.6.- Cantidad de Cu(II) libre frente a la relación Cu(II) libre/Cu(II) adsorbido

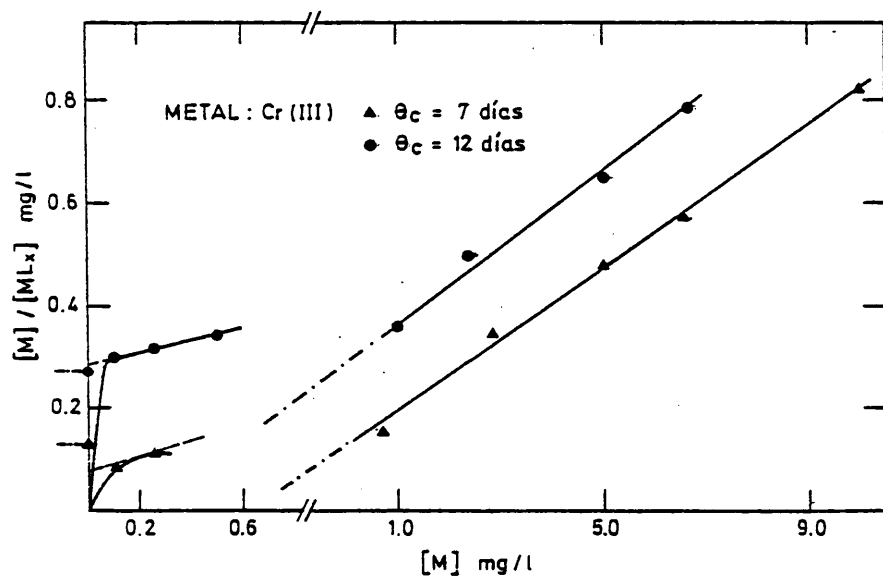


Figura 7.1.1.7.- Cantidad de Cr(III) libre frente a la relación Cr(III) libre/Cr(III) adsorbido

7.1.2.- Eliminación de los iones cobre (II) y cromo (III) con sepiolita

En esta fase del trabajo se ha determinado la capacidad adsorbente de la sepiolita en relación a los dos iones metálicos objeto de estudio.

Al igual que la experimentación cuyos resultados se han expuesto anteriormente, la correspondiente a este etapa se ha llevado a cabo por el sistema discontinuo de contacto en tanque con agitación de mezcla completa, analizándose la influencia sobre la marcha del proceso de las variables: tiempo de contacto y pH, obteniéndose además las correspondientes isothermas de adsorción.

El intervalo de valores de pH a los que se han efectuado los ensayos ha sido de 4,0 a 5,6. Estos límites vienen determinados por dos factores opuestos. El límite inferior viene establecido por la estabilidad de la estructura de la sepiolita, por debajo del cual comienza a alterarse perdiendo sus propiedades naturales. El límite superior, por su parte, está fijado por la precipitación del metal, que comienza a ser importante a este pH en el rango de concentraciones ensayado.

Las tablas 7.1.2.1. y 7.1.2.2. recogen los resultados experimentales obtenidos en la eliminación de los iones, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario, para los distintos valores de pH, en disoluciones tratadas con 2,5 g/l de sepiolita. La representación gráfica de estos valores se encuentra en las figuras 7.1.2.1. y 7.1.2.2.

La variación en la adsorción del metal por la sepiolita con el pH del medio es más significativa para el Cr(III) que para el Cu(II). Puede explicarse la mayor dependencia del Cr(III) considerando las especies a las que da lugar al hidrolizarse en disoluciones ácidas: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Cr}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ (114). La preponderancia de las especies $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_2^{+}$ al aumentar el pH determina un aumento en la adsorción. A pH 5, y superiores, la precipitación comienza a ser apreciable.

En cuanto al Cu(II), su eliminación por adsorción permanece constante hasta valores de pH de aproximadamente 5.5. Al igual que en el caso anterior, la variación de las condiciones de equilibrio con el pH puede explicarse recurriendo al diagrama de distribución de especies (115). A diferencia del caso anterior, la hidrólisis del Cu(II) a Cu(OH)^+ se produce de manera significativa a valores de pH de 5.5, lo que determina, en definitiva, el comportamiento observado.

Respecto de la variación de la concentración del metal en función del tiempo, se han realizado experimentos a valores del pH determinado como óptimo en cada caso; los resultados se muestran en las Tablas 7.1.2.3. y 7.1.2.4. y en las figuras 7.1.2.3. y 7.1.2.4.

Finalmente, la determinación de las isothermas de adsorción se ha realizado, como en el caso de lodos activos, efectuando el ajuste de los resultados experimentales a los modelos propuestos por Langmuir, Freundlich y Prausnitz y a dos valores de pH, el correspondiente a la disolución inicial de la sal empleada, y el determinado como óptimo en el rango de valores de pH ensayados. Los resultados experimentales correspondientes se presentan en las tablas 7.1.2.5. a 7.1.2.8. En las figuras 7.1.2.5. y 7.1.2.6. se representan gráficamente estos resultados.

De los tres modelos de adsorción ensayados es el de Langmuir el que mejor reproduce los datos experimentales, concretamente con desviaciones relativas inferiores al 5% en todos los casos. Las expresiones obtenidas en cada caso se expresan a continuación:

METAL	pH	ECUACION	COEF. CORR.
Cu(II)	5.0	$\frac{1}{n} = 0.583 + 0.167 \frac{1}{C_e}$	0.9996
Cu(II)	5.6	$\frac{1}{n} = 0.541 + 0.351 \frac{1}{C_e}$	0.9998
Cr(III)	4.0	$\frac{1}{n} = 0.953 + 0.748 \frac{1}{C_e}$	0.9995
Cr(III)	5.0	$\frac{1}{n} = 0.303 + 0.796 \frac{1}{C_e}$	0.9997

Tabla 7.1.2.1. Variación con el pH de la eficacia de eliminación del Cu(II). Concentración de sepiolita = 2,5 g/l

pH	Concentración inicial de Cobre (mg/l)				Eficacia de eliminación (%)
	5,0	9,0	15,0	20,0	
4,3	64,5	50,0	26,0	18,0	
4,7	64,0	50,0	27,0	18,0	
5,0	65,0	49,0	27,0	18,0	
5,3	68,0	49,0	29,0	19,0	
5,6	--	54,0	31,0	20,7	

Tabla 7.1.2.2. Variación con el pH de la eficacia de eliminación del Cr(III). Concentración de sepiolita = 2,5 g/l

pH	Concentración inicial de Cromo (mg/l)				Eficacia de eliminación (%)
	4,0	9,0	15,0	22,0	
4,0	72,0	25,5	16,6	11,4	
4,5	75,0	40,0	30,0	25,0	
5,0	80,0	55,5	44,0	32,0	
5,5	82,5	60,0	44,0	37,0	

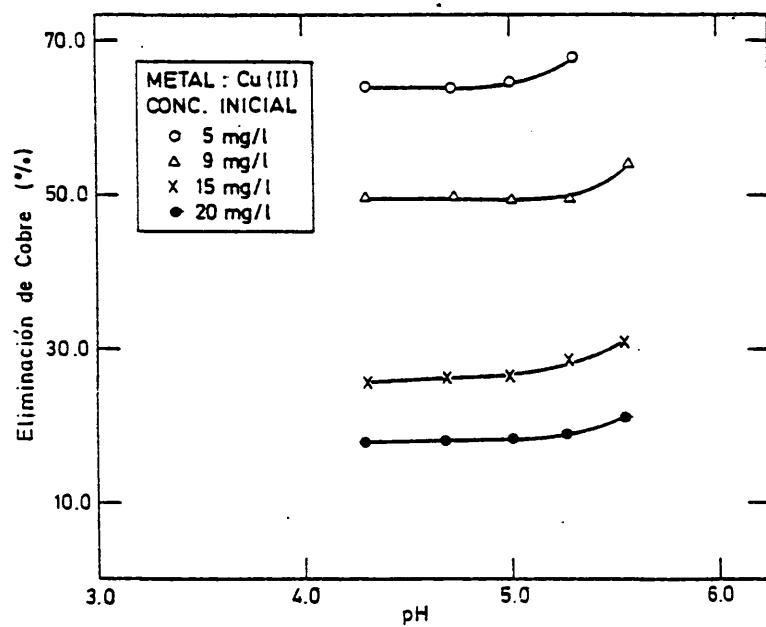


Figura 7.1.2.1.- Influencia del pH en la eliminación del Cu(II)

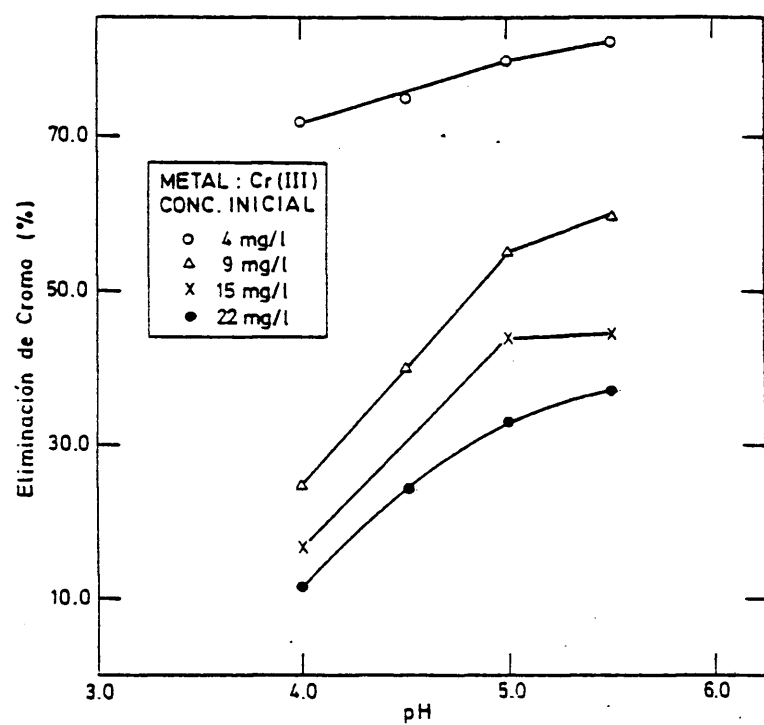


Figura 7.1.2.2.- Influencia del pH en la eliminación del Cr(III)

Tabla 7.1.2.3. Variación de la concentración de Cu(II) con el tiempo. Concentración de sepiolita: 2,5 g/l, pH = 5,6.

Tiempo (min)	Concentración de Cobre (mg/l)				
0	3,8	9,0	14,0	21,0	30,0
15	2,5	7,5	11,5	18,0	27,5
30	1,5	5,5	11,0	18,0	27,0
60	1,0	5,2	10,8	17,5	26,9
90	1,0	5,0	10,5	16,5	26,5
105	1,0	4,8	10,0	16,3	26,5
120	1,0	4,8	10,0	16,0	26,4
145	1,0	4,8	10,0	16,0	26,4

Tabla 7.1.2.4. Variación de la concentración de Cr(III) con el tiempo. Concentración de sepiolita: 2,5 g/l, pH = 5

Tiempo (min)	Concentración de Cromo (mg/l)				
0	3,8	6,5	11,0	14,0	27,5
15	2,5	4,9	8,5	11,5	25,5
30	2,0	4,0	8,4	10,0	24,5
60	1,8	3,5	7,5	9,5	22,7
90	1,6	3,0	6,5	8,5	21,9
105	1,4	2,5	6,0	8,0	20,5
120	1,4	2,5	6,0	8,0	20,3
145	1,4	2,5	5,9	7,9	20,2

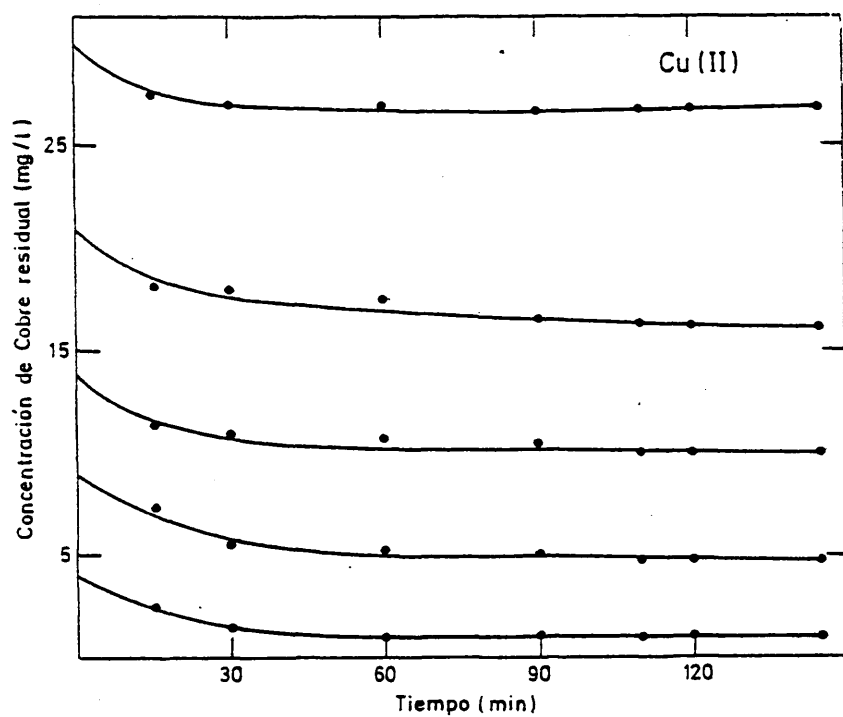


Figura 7.1.2.3.- Disminución de la concentración de Cu(II) frente al tiempo de contacto

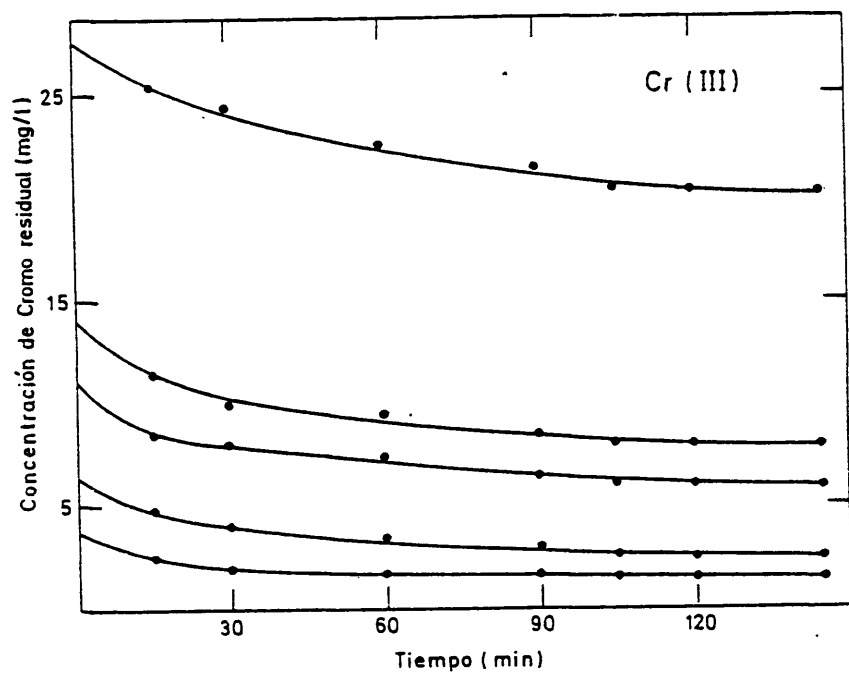


Figura 7.1.2.4.- Disminución de la concentración de Cr(III) frente al tiempo de contacto

Tabla 7.1.2.5.- Isoterma de adsorción del sistema Cu(II)/sepiolita. Concentración de adsorbente: 2,5 g/l; pH: 3)

CONCENTRACION DE COBRE			CONCENTRACION DE METAL ABSORBIDO POR PESO DE ADSORBENTE PREDICCIÓN POR LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	SEPIOLITA g/kg	LANGMUIR g/kg	% E	FREUNDLICH g/kg	% E	PRASNITZ g/kg	% E
17,7	13,5	1,680	1,679	< 0,1	1,787	6,4	1,760	4,5
15,2	11,0	1,680	1,671	0,5	1,738	3,4	1,718	2,3
13,7	9,5	1,680	1,665	0,9	1,705	1,5	1,688	0,5
11,7	7,6	1,640	1,653	0,8	1,654	0,8	1,644	0,8
10,1	6,0	1,640	1,637	0,2	1,603	2,2	1,599	2,5
8,0	4,0	1,600	1,600	< 0,1	1,518	5,1	1,524	5,1
5,5	1,8	1,480	1,479	< 0,1	1,364	7,8	1,386	7,8
5,2	1,6	1,440	1,454	0,9	1,342	6,8	1,366	5,4
2,9	0,4	1,000	0,998	0,2	1,114	11,4	1,159	15,9

Tabla 7.1.2.6.- Isoterma de adsorción de Cu(II) sobre sepiolita. Concentración de adsorbente
 (e: 2,5 g/l; pH: 5,6

CONCENTRACION DE COBRE			CONCENTRACION DE NITRÓGENO POR PESO DE ADSORBENTE PRE- DICHO POR LOS MODELOS			
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	SEPIOLITA g/kg	LANGMUIR g/kg	% E	FREUNDLICH g/kg	% E
30,4	26,0	1,760	1,813	3,0	2,058	16,9
28,4	23,9	1,800	1,809	0,5	2,019	12,2
21,2	16,8	1,760	1,787	1,5	1,867	6,1
18,9	14,6	1,720	1,777	3,3	1,809	5,2
14,4	10,0	1,760	1,740	1,1	1,663	5,5
9,0	4,8	1,680	1,626	3,2	1,412	15,9
8,4	4,3	1,640	1,602	2,3	1,377	16,0
6,1	2,5	1,440	1,456	1,1	1,221	15,2
3,8	1,0	1,120	1,098	1,9	0,995	11,2
1,7	0,3	0,560	0,562	0,3	0,761	35,9
						76,2

Tabla 7.1.2.7.- Isoterma de adsorción de Cr(III) sobre sepiolita. (Concentración de adsorbente: 2,5 g/l; pH: 5,0)

CONCENTRACION DE CRONO		CONCENTRACION DE METAL ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	SEPIOLITA g/kg	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSTNITZ
			g/kg	% E	g/kg	% E	g/kg
27,8	20,2	3,040	2,925	3,8	4,248	39,7	3,534
15,0	8,4	2,640	2,515	4,7	2,597	1,6	2,377
12,7	6,9	2,320	2,391	3,1	2,326	0,2	2,201
11,0	5,4	2,240	2,214	1,2	2,027	9,5	2,000
6,2	2,4	1,520	1,575	3,6	1,286	15,4	1,455
4,9	1,7	1,300	1,297	0,2	1,060	18,5	1,271
3,8	1,2	1,050	1,035	1,6	0,872	17,1	1,108
1,8	0,5	0,520	0,524	0,8	0,534	2,1	0,787
0,8	0,2	0,234	0,233	0,4	0,319	36,3	0,549
							34,6

Tabla 7.1.2.8.- Isoterma de adsorción del Cr(III) sobre sepiolita. (Concentración inicial de adsorbente: 2,5 g/l; pH: 4,3)

CONCENTRACION DE CR(VI)		CONCENTRACION DE METAL ADSORBIDO POR UNIDAD DE PESO DE ADSORBENTE PREDICHO EN LOS MODELOS					
INICIAL mg/l	RESIDUAL mg/l	SEPIOLITA g/kg	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSNITZ
			g/kg	% E	g/kg	% E	g/kg % E
21,3	18,7	1,016	1,007	0,8	1,225	20,5	1,121 10,3
16,0	13,5	1,004	1,008	0,4	1,111	10,6	1,037 3,3
13,4	10,8	1,019	0,977	4,1	1,039	1,9	0,983 3,5
6,4	4,2	0,880	0,884	0,4	0,783	11,0	0,785 10,8
4,3	2,4	0,760	0,790	4,6	0,662	12,9	0,687 9,0
3,9	2,0	0,768	0,753	1,9	0,627	18,4	0,657 14,4
3,6	1,8	0,720	0,731	1,7	0,607	15,7	0,641 10,8
1,5	0,5	0,400	0,408	2,0	0,414	3,5	0,472 18,0
1,3	0,4	0,360	0,354	1,7	0,387	7,5	0,447 24,2
1,0	0,3	0,290	0,290	0	0,355	22,4	0,418 44,1

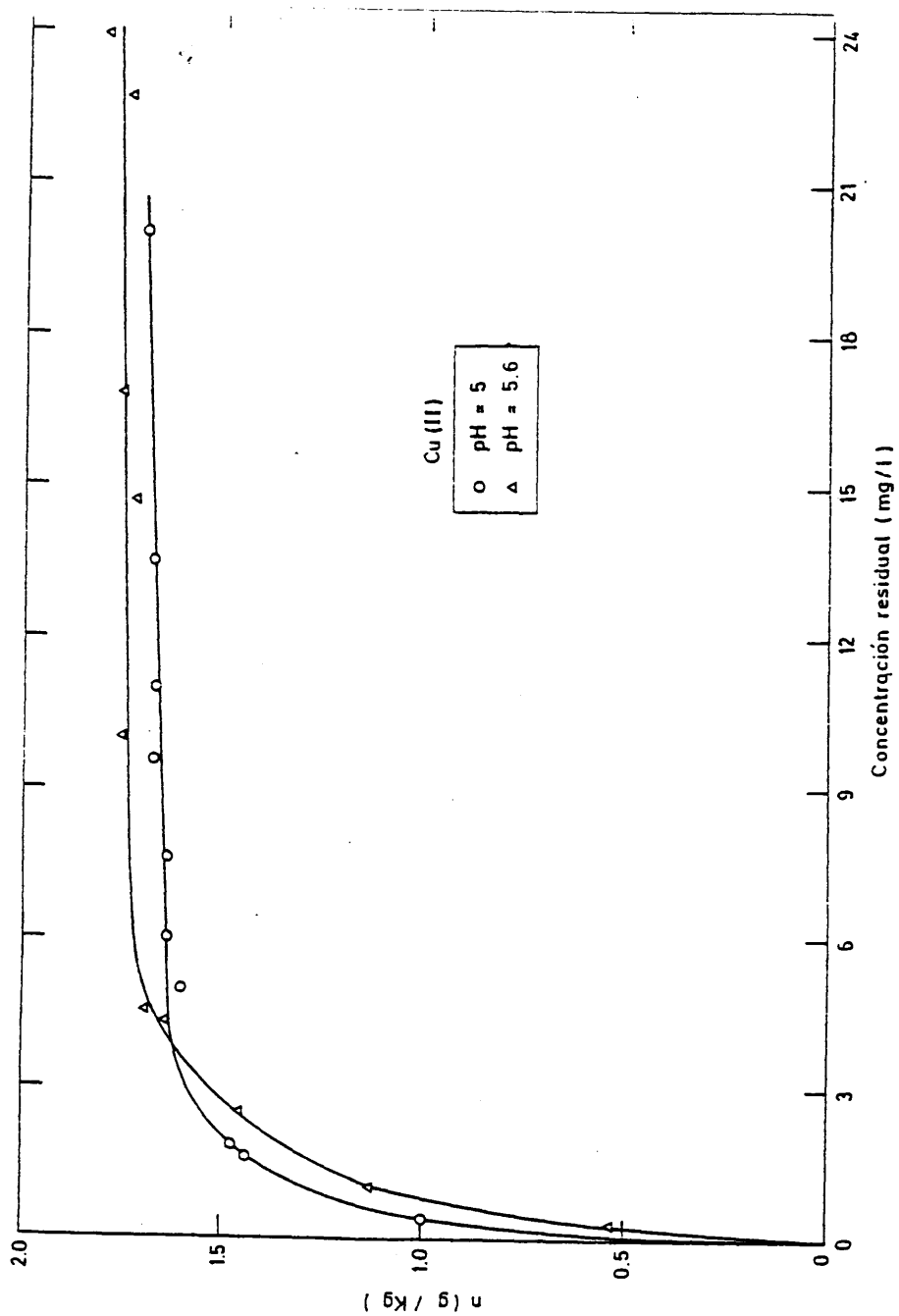


Figura 7.1.2.5.- Isotherma de adsorción de Cu(II)

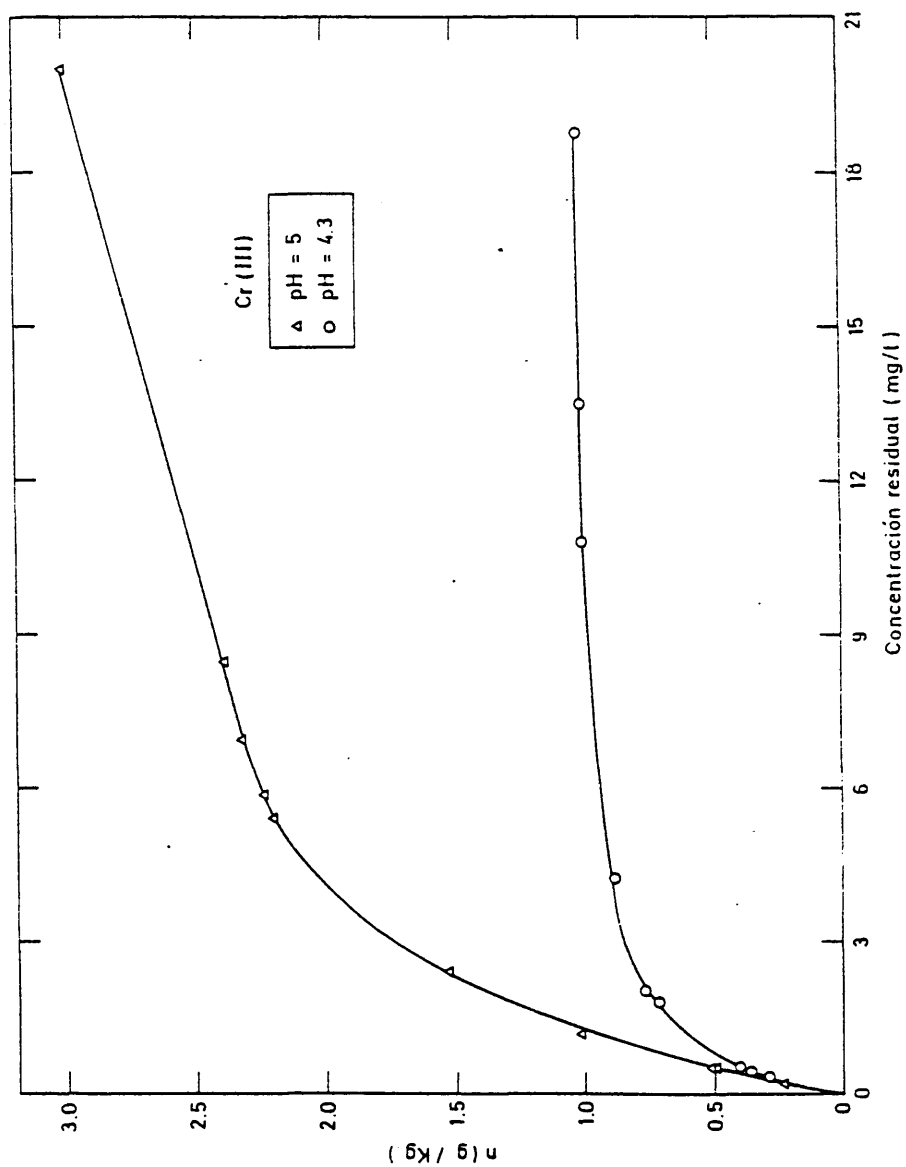


Figura 7.1.2.6.- Isoterma de adsorción de Cr(III)

7.1.3.- Ensayos en tanque de agitación del sistema lodo-sepiolita-metal

El estudio en discontinuo se completa con la caracterización del sistema ternario lodo activo-sepiolita-metal, en tanque de mezcla con agitación.

Su objetivo primero es el estudio de viabilidad del procedimiento antes de pasar a la realización de los ensayos en continuo; al mismo tiempo, la determinación de la eficacia conjunta de eliminación de metal y de la cinética de eliminación facilitan la interpretación de los resultados en el sistema de tratamiento continuo, mucho más complejo.

Los ensayos se han efectuado en una batería de vasos provistos de agitación variable "Jar Test". En cada uno de los experimentos se ha partido de la misma concentración inicial de metal, 10 mg/l. y de sepiolita de 5 g/l. La eficacia de eliminación del metal correspondiente se ha determinado para diferentes relaciones sepiolita/lodo, obtenidas con la concentración de sepiolita antes indicada, y variando la cantidad de lodo activo utilizado en cada ensayo.

El estudio cinético pone de manifiesto la saturación del adsorbente en un tiempo en torno a treinta minutos, en el caso del cobre.

Las curvas obtenidas en el cobre, figura 7.1.3.1., corresponden a las características de los sistemas en saturación. La primera corresponde a la sepiolita, cuya capacidad de eliminación es independiente de la relación sepiolita-lodo empleado y las superiores corresponden a las obtenidas para el lodo, a las distintas relaciones ensayadas.

Los resultados obtenidos en la eliminación de este metal ponen de manifiesto que la acumulación de cobre en la fase orgánica se produce de forma progresiva hasta llegar al estado estacionario.

En el Cr(III) se aprecia una retención máxima en el lodo a los pocos minutos de contacto, a partir del cual disminuye la can

cantidad de metal retenido. La presencia de esta retención máxima supone la liberación de parte del cromo retenido en el primer período de contacto.

También en este caso la capacidad de eliminación del metal por la sepiolita resulta ser independiente de la relación sepiolita/lodo empleada.

La cantidad de ión metálico retenido en la fase mineral se sitúa, por término medio, en 0,34 g/kg para el Cr(III) y en 0.44 g/kg para el Cu(II).

El estudio de la cinética del proceso permite, por un lado, determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el estado estacionario del sistema; y, por otro, establecer diferencias entre los mecanismos de eliminación de los iones metálicos ensayados.

Los resultados de este estudio se presentan en las Tablas 7.1.3.1. a 7.1.3.6. para el Cu(II) y 7.1.3.7. a 7.1.3.11. para el Cr(III), y en las figuras 7.1.3.1. y 7.1.3.2. respectivamente.

Dado que la cantidad de adsorbente mineral empleado en todos los ensayos era la misma, el hecho de que la cantidad de metal por ella adsorbida resulte independiente de la cantidad de lodo empleada indica la existencia, sobre la superficie de la sepiolita, de sitios o centros activos específicos para la interacción con cada uno de los metales ensayados o para alguna especie resultante del metal en el complejo sistema estudiado.

Finalmente, en la figura 7.1.3.5. se presenta gráficamente el nivel de eliminación del ión metálico del agua por parte de la sepiolita y del lodo activo conjuntamente.

Se aprecia cómo las máximas eficacias se alcanzan con las mayores relaciones sepiolita/lodo activo para el Cu(II), dándose la situación contraria para el Cr(III).

Estos resultados pueden explicarse partiendo del esquema de reacciones propuesto por Curtis (64) para la retención béntica de metales pesados, recogido en el apartado 5.4. y teniendo en cuenta la distinta solubilidad de los hidróxidos y afinidad con la matriz polimérica del lodo activo de los iones metálicos estudiados.

Así, con ambos metales y para cualquier relación sepiolita/lodo activo se produce una interacción rápida de la fracción orgánica con el ión metálico correspondiente y la fase mineral.

A su vez, y de forma más lenta, controlada por la difusión, transcurre la adsorción de las especies metálicas en disolución sobre los centros activos de la fase mineral, que no han sido previamente recubiertos por la orgánica.

Para bajas relaciones sepiolita/lodo activo, la especie iónica libre puede interaccionar con la fase orgánica u organo-mineral que presente ligandos en su superficie aptos para la unión.

Dado que la fracción orgánica presenta una gran afinidad por el Cu(II), los complejos formados -de gran estabilidad- no se disocian y la cantidad de metal acumulado sobre la fracción orgánica u organo-mineral del sistema aumenta progresivamente hasta alcanzar su estado estacionario.

Por el contrario, la baja solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, junto con la escasa afinidad del Cr(III) por la fracción orgánica presente, determina que su eliminación inicial se produzca, fundamentalmente, por precipitación junto con una escasa adsorción sobre la fase orgánica. El descenso brusco en la concentración del metal debida a la rápida precipitación determina que los complejos organo-metálicos formados más lábiles se disocien y, en consecuencia, el metal sea liberado invirtiéndose la cinética de adsorción, puesta de manifiesto por la disminución de la cantidad acumulada en el lodo.

A medida que la relación sepiolita/lodo activo se eleva se observa un aumento en la eficacia de eliminación de Cu(II). Se

atribuye este hecho a las transformaciones observadas por Jenne (56), que producen un aumento de la fracción flúvica respecto a la húmica al estar presente una fase mineral.

El aumento de esta fracción determinará la aparición de nuevos ligandos adecuados para la complejación del Cu(II) , que da lugar al aumento de su eficacia de eliminación.

Para el Cr(III) el aumento de la relación sepiolita/lodo activo supone un factor competitivo respecto al lodo, por lo que la escasa eliminación que se produce a través de la fase orgánica tiene lugar en menor extensión y, en consecuencia, se produce un descenso en la eficacia de eliminación.

Tabla 7.1.3.1.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cu(II).
Relación SEPIOLITA/LODO: 1,5

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	9,0	---	---
15	5,0	0,910	0,200
30	4,6	0,940	0,260
60	4,0	1,060	0,300
90	3,7	1,120	0,320
105	3,4	1,120	0,380
120	3,3	1,270	0,400
145	3,2	1,090	0,440

Tabla 7.1.3.2.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cu(II).
Relación SEPIOLITA/LODO: 3,5

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	9,4	---	---
15	5,0	2,200	0,190
30	3,5	2,950	0,290
60	2,7	3,150	0,350
90	2,8	3,200	0,435
105	2,7	3,200	0,420
120	2,8	3,200	0,440
145	2,8	3,200	0,435

Tabla 7.1.3.3.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cu(II)
Relación SEPIOLITA/LODO: 6,5

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	9,0	---	---
15	5,0	4,120	0,280
30	7,9	5,500	0,320
60	7,6	5,900	0,360
90	7,3	6,350	0,400
105	7,0	6,400	0,420
120	7,0	6,430	0,400
145	7,0	6,400	0,420

Tabla 7.1.3.4.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cu(II)
Relación SEPIOLITA/LODO: 7,6

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	9,6	---	---
15	4,9	4,960	0,001
30	2,4	6,000	0,300
60	1,6	7,520	0,300
90	1,5	7,820	0,460
105	1,4	7,670	0,520
120	1,4	7,620	0,540
145	1,4	7,670	0,520

Tabla 7.1.3.5.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA/LODO-Cu(II)
Relación SEPIOLITA/LODO: 8,4

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	8,6	---	---
15	5,0	5,860	0,100
30	4,5	7,530	0,240
60	3,0	---	---
90	2,4	8,440	0,360
105	2,0	8,500	0,380
120	2,0	8,450	0,400
145	2,0	8,370	0,420

Tabla 7.1.3.6.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA/LODO-Cu(II)
Relación SEPIOLITA/LODO: 11,0

Tiempo minutos	Concentración de Cobre		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	9,0	---	---
15	6,5	2,010	0,320
30	5,0	5,350	0,440
60	3,0	10,400	0,460
90	2,0	10,950	0,540
105	1,0	11,050	0,520
120	1,0	11,300	0,530
145	1,0	11,300	0,530

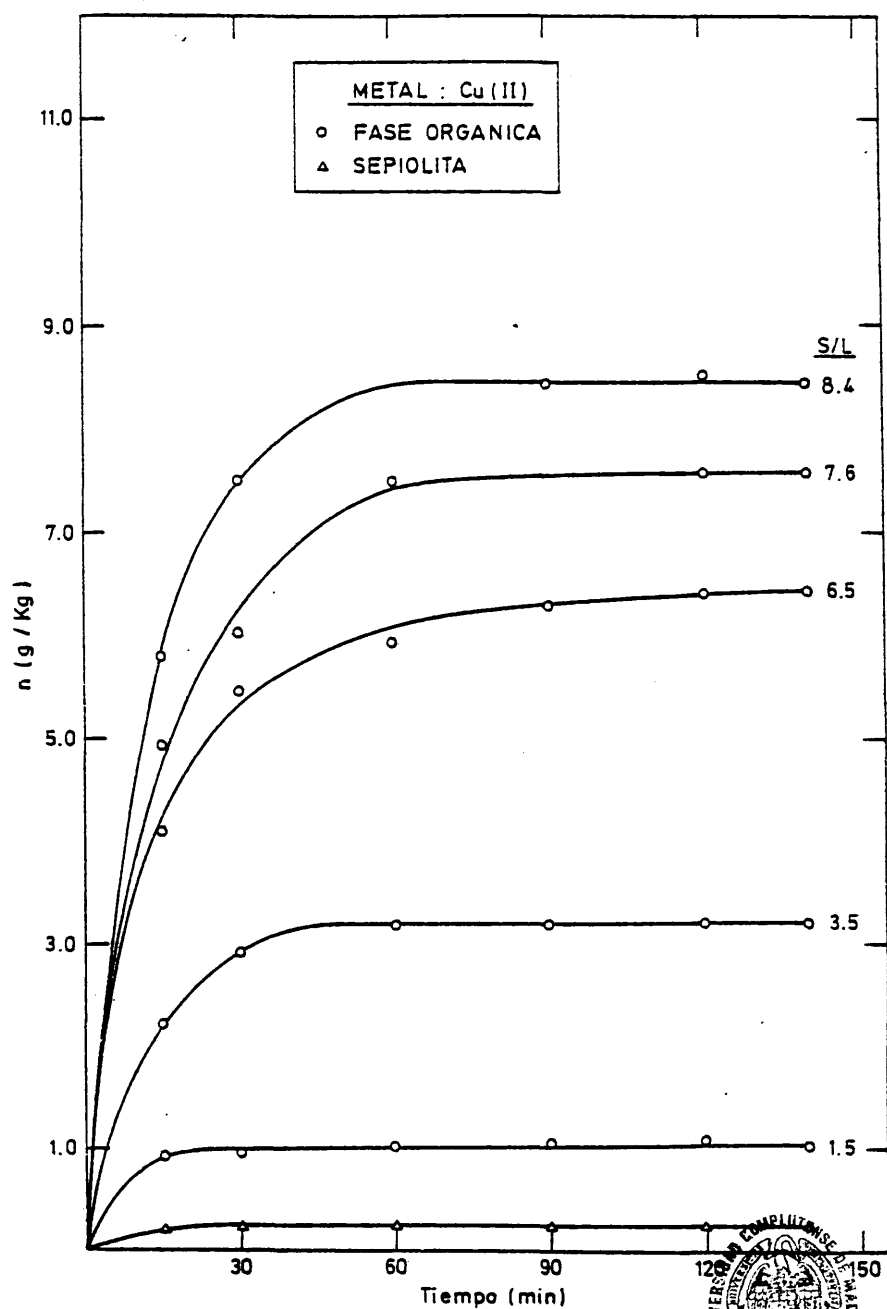


Figura 7.1.3.1.- Influencia de la relación sepiolita, S/L , en la cinética de adsorción del Cu(II)

Tabla 7.1.3.7.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III)
Relación SEPIOLITA/LODO: 1,5

Tiempo minutos	Concentración de Cromo		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	12,0	---	---
15	1,8	3,060	0,200
30	1,6	2,820	0,240
60	1,6	2,760	0,200
90	1,6	2,820	0,200
105	1,6	2,820	0,340
120	1,6	2,600	0,340
145	1,6	2,600	0,340

Tabla 7.1.3.8.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III)
Relación SEPIOLITA/LODO: 2,0

Tiempo minutos	Concentración de Cromo		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	10,6	---	---
15	3,0	3,000	0,020
30	2,5	2,896	0,140
60	2,4	2,800	0,160
90	2,4	2,700	0,260
105	2,4	2,680	0,300
120	2,4	2,662	0,280
145	2,4	2,650	0,300

Tabla 7.1.3.9.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III)
Relación SEPIOLITA/LODO: 3,3

Tiempo minutos	Concentración de Cromo		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	10,7	---	---
15	4,6	3,500	0,100
30	4,3	3,375	0,200
60	3,2	3,680	0,320
90	3,2	3,312	0,440
105	2,6	3,375	0,540
120	2,6	3,400	0,510
145	2,6	3,400	0,510

Tabla 7.1.3.10.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III)
Relación SEPIOLITA/LODO: 5,0

Tiempo minutos	Concentración de Cromo		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	10,5	---	---
15	4,5	6,000	
30	4,3	5,900	0,060
60	3,3	5,600	0,320
90	3,0	5,500	0,400
105	2,7	5,500	0,400
120	2,7	5,300	0,500
145	2,7	5,300	0,500

Tabla 7.1.3.11.- Cinética de adsorción del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III)
Relación SEPIOLITA/LODO: 8,3

Tiempo minutos	Concentración de Cromo		
	RESIDUAL mg/l	LODO g/kg	SEPIOLITA g/kg
0	95,0	----	----
15	4,3	5,500	0,020
30	4,0	5,330	0,100
60	3,9	7,830	0,180
90	3,4	7,650	0,300
105	3,4	7,450	0,320
120	3,4	7,300	0,340
145	3,4	7,300	0,340

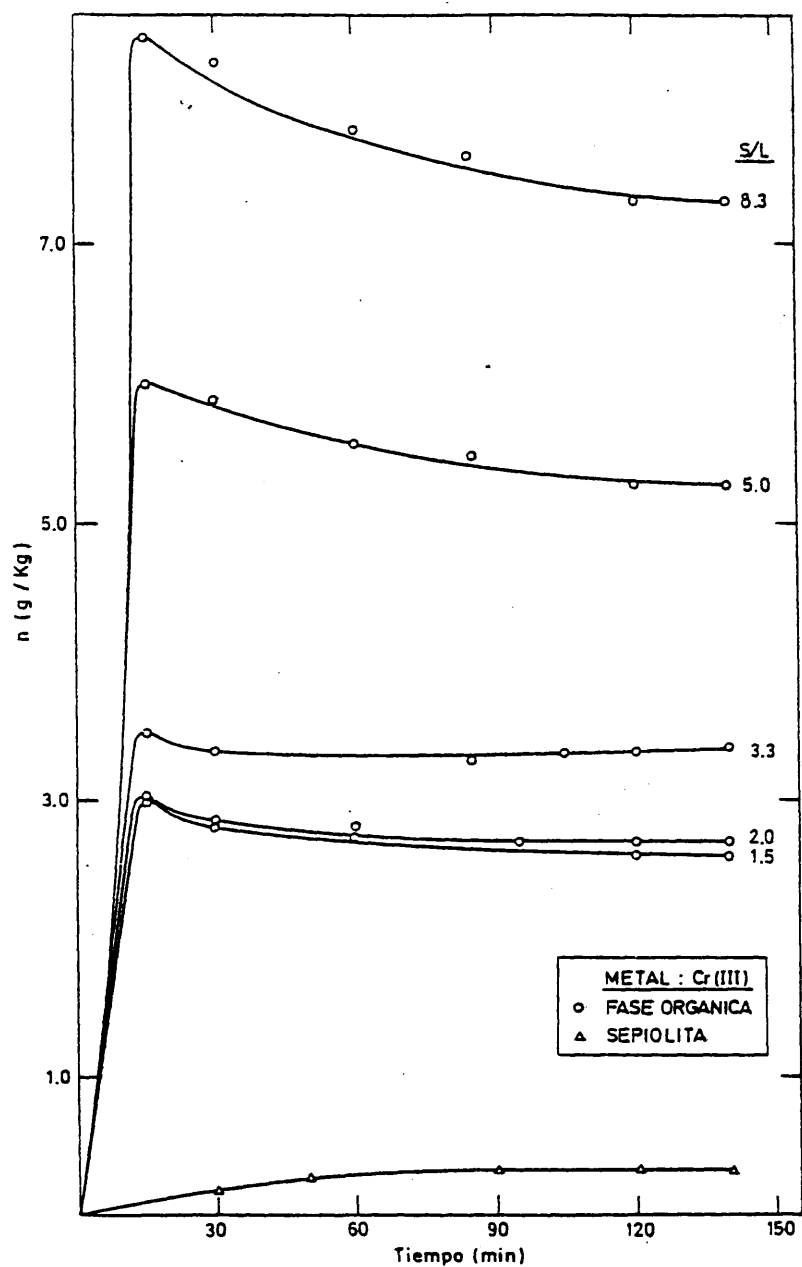


Figura 7.1.3.2.- Influencia de la relación sepiolita/lodo activo en la cinética de eliminación del $Cr(III)$

Tabla 7.1.3.12.-Resultados del sistema SEPIOLITA-LODO/Cu(II) en el estado estacionario

CONCENTRAC. DE COBRE		REDUCCION DE LA CONCENTRACION DE METAL (%)	RELACION SEPIOLITA-LODO (g/l)	CONCENTRACION DE COBRE	
Inicial mg/l	Residual mg/l			LODO (g/kg)	SEPIOLITA (g/kg)
9,0	3,2	66,0	1,5	1,090	0,440
9,4	2,8	70,2	3,5	3,200	0,430
9,0	1,6	82,2	6,5	6,430	0,400
9,6	1,4	85,4	7,6	7,700	0,520
8,6	1,6	81,5	8,4	8,200	0,420
9,0	1,0	88,8	11,0	11,300	0,540

Tabla 7.1.3.13.-Resultados del sistema SEPIOLITA-LODO/Cr(III) en el estado estacionario

CONCENTRAC. DE COBRE		REDUCCION DE LA CONCENTRACION DE METAL (%)	RELACION SEPIOLITA/LODO (g/l)	CONCENTRACION DE COBRE	
Inicial mg/l	Residual mg/l			LODO (g/kg)	SEPIOLITA (g/kg)
12,0	1,6	86,6	1,5	2,600	0,340
10,6	2,4	77,3	2,0	2,680	0,300
10,8	2,6	76,0	3,1	3,437	0,520
10,5	2,5	76,2	5,0	5,500	0,500
9,5	3,4	64,2	8,3	7,300	0,340

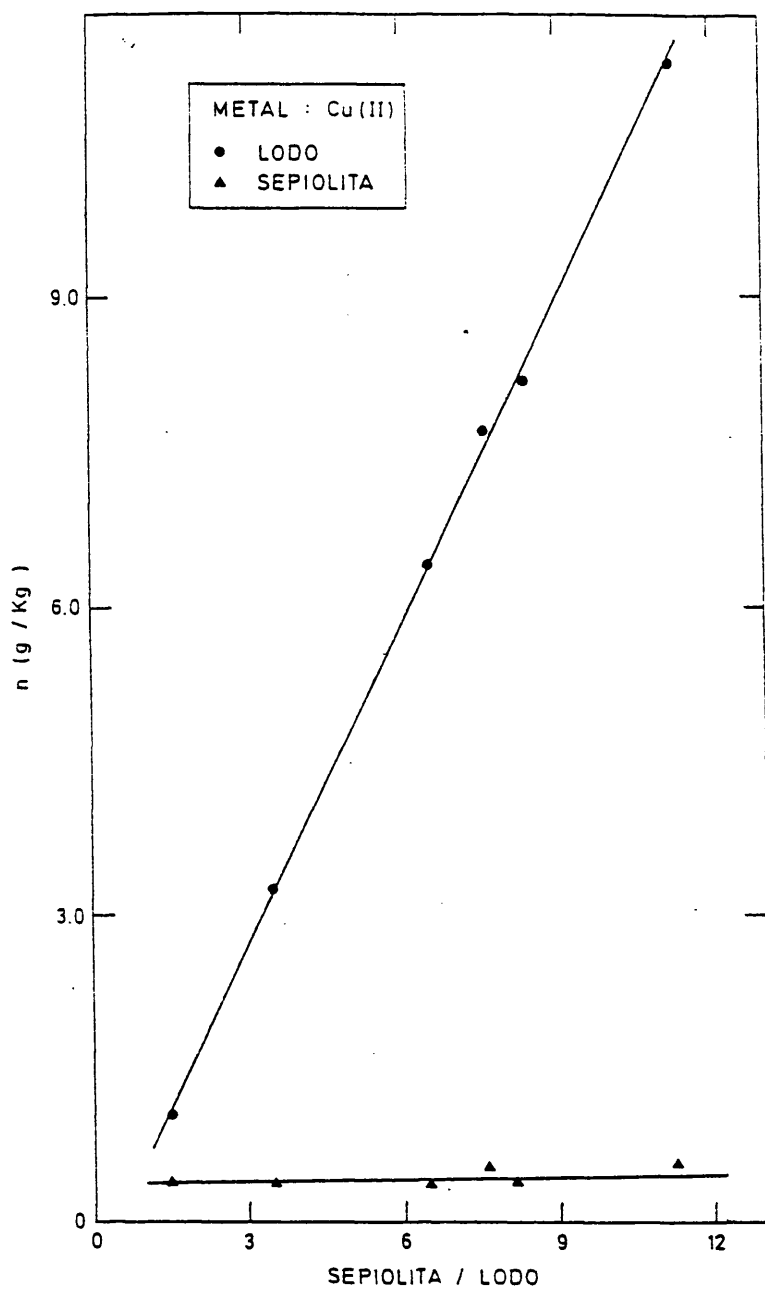


Figura 7.1.3.3.- Concentración de Cu(II) adsorbida (g/kg) en el equilibrio por lodo activo (●) y -

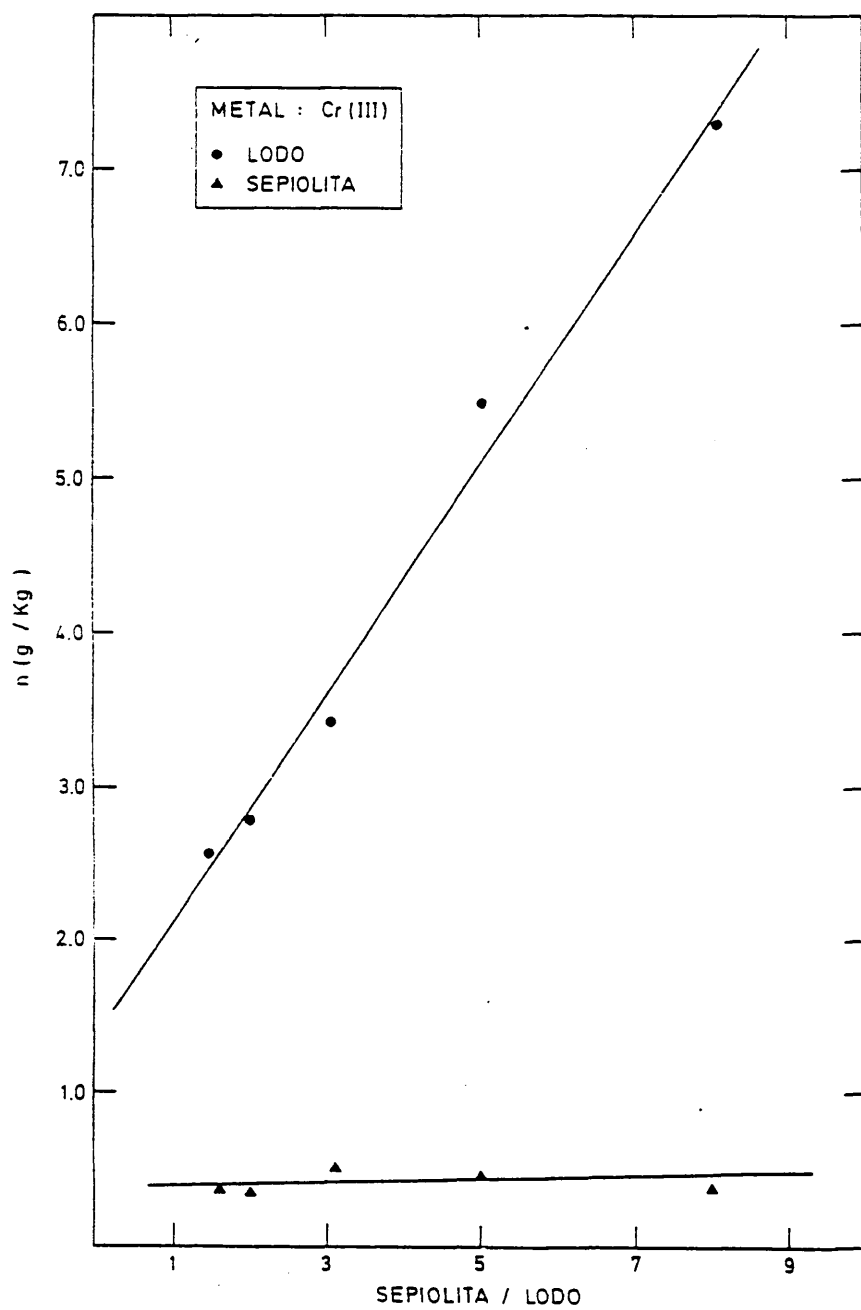


Figura 7.1.3.4.- Concentración adsorbida de Cr(II) en el equilibrio por lodo activo (●) y sepiolita (▲)

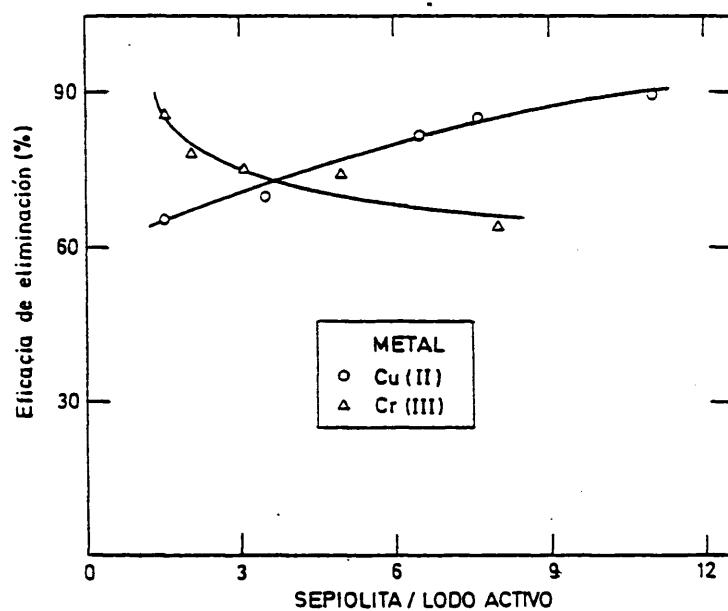


Figura 7.1.3.5.- Rendimiento de eliminación del Cu(II) y Cr(III) frente a la relación sepiolita/lodo activo

7.2.- EXPERIMENTOS EN PLANTA PILOTO

Las condiciones de operación en planta piloto se establecieron de acuerdo a lo indicado en los valores óptimos, fijados básicamente por el tiempo medio de residencia celular. Consecuentemente, se operó con tiempos medios de residencia celular entre 7 y 13 días, dentro de los cuales se alcanzaron eficacias depuradoras próximas al 90%.

Para evaluar la respuesta del sistema se ha estudiado la variación de la eficacia depuradora del sistema, efecto sobre la sedimentabilidad del lodo y concentración de metal libre y complejo en el efluente tratado. En los apartados siguientes se presentan los resultados en relación con cada uno de los puntos indicados.

La Tabla 7.2.1. recoge las condiciones de operación en las que se realizaron los ensayos.

7.2.1.- Influencia de los metales pesados sobre la eficacia depuradora

En la Tabla 7.2.1.1. se recogen los resultados correspondientes a la evolución de la eficacia depuradora del sistema en presencia de 10 mg/l de cobre en la alimentación, mientras que las 7.2.1.2. a 7.2.1.5. corresponden a ensayos realizados con la misma concentración de metal y distintas cantidades de sepiolita adicionadas al tanque de aeración, concretamente, 1,5; 2,5; 5,0 y 7,0 g/l, equivalentes a relaciones medias sepiolita/lodo activo de 1,1; 1,4; 2,3 y 5,8 respectivamente. En la figura 7.2.1.1. se muestran gráficamente estos resultados.

Se aprecia cómo la presencia de cobre en el agua residual a tratar reduce sensiblemente la eficacia depuradora del sistema que se estabiliza, al cabo de un cierto tiempo, en un nivel menor cuanto menor es la relación sepiolita/lodo empleada.

A partir de los datos correspondientes al estado estacionario se ha confeccionado la Tabla 7.2.1.12 y la figura 7.2.1.3., en la que puede verse cómo en términos cuantitativos el efecto del cobre resulta importante, ya que la eficacia depuradora del sistema se reduce en un 25% en ausencia de sepiolita. La reducción de la eficacia por la presencia del metal disminuye de forma exponencial, hasta hacerse nula, a medida que la relación sepiolita/lodo activo aumenta.

La relación sepiolita/lodo activo, para la que el efecto del metal sobre la eficacia depuradora deja de manifestarse, corresponde a valores iguales o superiores a 2,3.

Por su parte, en la Tabla 7.2.1.6. se resumen los resultados del experimento de control correspondiente a 10 mg/l de Cr(III) en la alimentación, y las Tablas 7.2.1.7. a 7.2.1.11. los resultados para la misma concentración de metal y cantidades variables de sepiolita en el tanque de aeración. Las concentraciones de sepiolita ensayadas en este caso fueron, en base a los resultados deducidos de la etapa anterior, menores que en el caso del Cu(II) . Las proporciones de sepiolita utilizadas fueron 0,2; 0,4; 0,9; 1,5 y 2,5 g/l, correspondientes a relaciones sepiolita/lodo activo de 0,11; 0,19; 0,60; 1,15 y 1,25.

En la figura 7.2.1.2. se representa la DQO en el efluente y la eficacia de depuración frente al tiempo.

Del mismo modo que para el Cu(II) y en este caso para el Cr(III) se ha confeccionado la Tabla 7.2.1.13. a partir de los datos correspondientes al estado estacionario de cada uno de los ensayos realizados, así como la figura 7.2.1.4.

Nuevamente se pone de manifiesto un efecto negativo sobre la eficacia de depuración que, aunque importante, resulta de menor significación cuantitativa que el producido por el Cu(II) . La reducción experimentada en el ensayo de control se sitúa en un 16%, es decir, un 9% menos que en el caso anterior.

El comportamiento del sistema, en este caso al adicionar sepiolita en el tanque de aeración, difiere del anterior. Así, mientras que la adición de pequeñas dosis del mineral produce un aumento de la eficacia depuradora alcanzada por el sistema, la de dosis mayores no origina modificación alguna sobre ella, manteniéndose el sistema en un nivel de depuración biológica prácticamente constante.

La diferencia en el comportamiento observado para ambos metales -determinante de las diferentes dosis de sepiolita necesarias para paliar su efecto adverso- puede explicarse en base a los resultados obtenidos en el apartado 7.1., donde se estudió la afinidad que el lodo activo presenta por ambos metales. Aquellos resultados pusieron de manifiesto la clara preferencia de la biomasa activa por el Cu(II), lo que determina un mayor grado de acumulación. Así mismo, la distinta solubilidad de los hidróxidos metálicos correspondientes ($k_{ps} \text{ Cr(OH)}_3 = 5.10^{-31}$; $k_{ps} \text{ Cu(OH)}_2 = 1.6.10^{-19}$) determina que las concentraciones de metal libre en el tanque de aeración difieran de un íon a otro. En consecuencia, la probabilidad del Cu(II) de interaccionar con la biomasa del sistema es muy superior, dado el pH de las unidades de tratamiento biológico, a la del Cr(III).

Queda, sin embargo, un hecho por explicar. El aumento inesperado en la eficacia depuradora del sistema para el Cr(III) a relaciones sepiolita/lodo activo inferiores a 0,6. Para su justificación hay que recurrir a la componente bioquímica del proceso. Si consideramos los procesos enzimáticos responsables de la biodegradación oxidativa, procesos altamente estereoespecíficos y sensibles a las condiciones del medio -pH, temperatura, fuerza iónica...- podemos suponer que a bajas relaciones sepiolita/lodo activo el gradiente de las variables del sistema es el adecuado para que el enzima adopte una configuración tal que le permita interaccionar con la superficie de la sepiolita, produciéndose una activación alostérica en la que el efector es, en este caso, la superficie de las partículas de sepiolita.

Esta interacción sepiolita-enzima determina una activa
ción en el proceso de degradación enzimática produciéndose el aumen
to observado de la eficacia depuradora del sistema. Por otra parte,
estudios relativos a la capacidad de la sepiolita de interaccionar
con las proteínas (116) han concluido en su posible uso como promo
tor del crecimiento.

Cuando la relación sepiolita/lodo aumenta, el gradiente
de las variables del sistema se ve alterado, la concentración de
la fase mineral presente no es la adecuada y, en consecuencia, la
unión con el enzima no se produce. La sepiolita, entonces, sólo ac
túa contribuyendo a la eliminación del metal de forma que las condi
ciones del sistema no son alteradas, pudiendo los microorganismos
seguir su desarrollo normal.

Tabla 7.2.1.- Resumen de las condiciones de operación de los ensayos realizados

METAL UTILIZADO	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
CONCENTRACION DE METAL EN LA ALIMENTACION (mg/l)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CONCENTRACION DE SEPTICITA EN EL TANQUE DE AERACION (g/l)	0,0	1,5	2,5	5,0	7,0	0,0	0,2	0,4	0,8	1,5	2,5		
CAUDAL TRATADO (l/h)	0,60	0,40	0,50	0,55	0,40	0,40	0,40	0,45	0,38	0,38	0,38		
TIEMPO MEDIO DE RESIDENCIA CELULAR (d)	10,0	7,0	10,0	7,0	6,0	13,0	10,9	12,3	9,3	10,3	13,0		
CARGA ORGANICA DEL LODO (d^{-1})	0,40	0,65	0,50	0,50	0,70	0,50	0,40	0,40	0,45	0,50	0,45		
D.Q.O. EN LA ALIMENTACION (mg/l)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400		
CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTUO (mg/l)	4,7	4,6	4,5	4,7	4,6	4,5	4,7	4,5	4,8	4,5	4,6		

Tabla 7.2.1.1.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración de cobre de 10 mg/l en el agua residual

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de depu ración (%)
0	400	---
3	250	37,5
5	120	70,0
7	85	78,7
12	40	90,0
*14	40	90,0
17	120	70,0
21	130	67,5
26	145	64,0
30	140	65,0
32	140	65,0

* La alimentación de cobre en el agua residual a tratar comienza a partir del día 14º, una vez alcanzado el estado de régimen - estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.2.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración de cobre de 10 mg/l en el agua residual y 1.5 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de depuración (%)
0	400	---
3	260	35.0
5	125	68.7
7	50	87.5
12	20	95.0
*14	20	95.0
17	55	86.2
21	65	83.7
26	62	84.5
30	60	85.0
32	60	85.0

* La alimentación de cobre en el agua residual a tratar comienza a partir del día 14º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.3.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración de cobre de 10 mg/l en el agua residual y 2,5 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	240	40,0
5	150	62,5
7	110	72,5
12	100	75,0
*14	100	75,0
17	105	74,0
21	110	72,0
26	120	70,0
30	120	70,0
32	120	70,0

* La alimentación de cobre en el agua residual a tratar comienza a partir del día 14º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.4.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración de cobre de 10 mg/l en el agua residual y 5 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	225	43.7
5	135	66.0
7	95	76.0
12	80	80.0
*14	80	80.0
17	80	80.0
21	80	81.0
26	75	80.0
30	80	80.0
32	80	80.0

* La alimentación de cobre en el agua residual a tratar comienza a partir del día 14º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.5.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración de cobre de 10 mg/l en el agua residual y 7 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	220	45,0
5	185	54,0
7	65	84,0
12	40	90,0
*14	40	90,0
17	45	88,0
21	40	90,0
26	40	90,0
30	40	90,0
33	40	90,0

* La alimentación de cobre en el agua residual a tratar comienza a partir del día 14º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

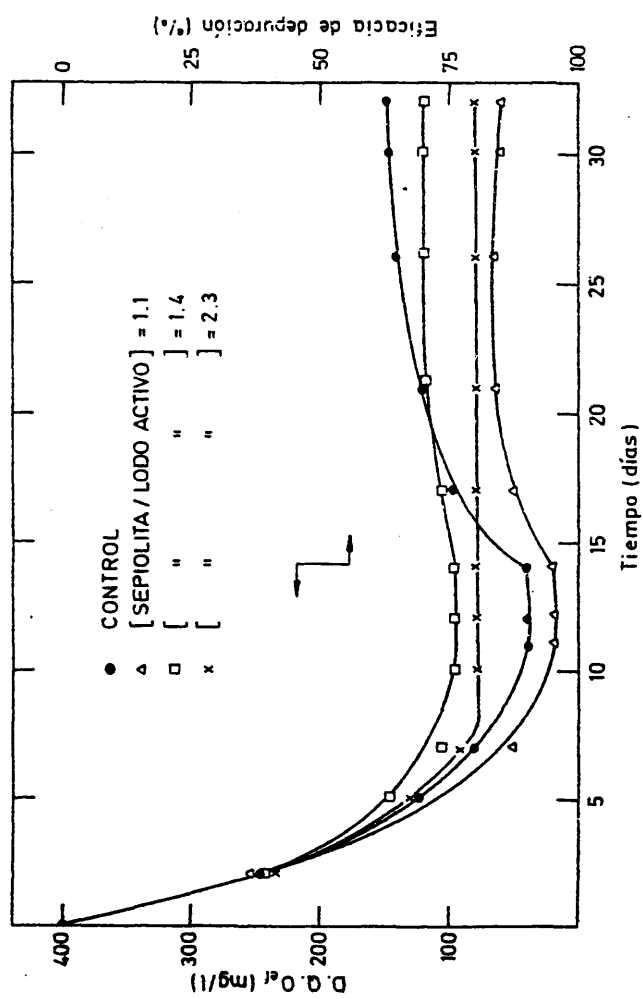


Figura 7.2.1.1.- Efecto de la relación sepiolita/lodo activo sobre la eficacia de depuración en presencia de 10 mg/l de Cu(II)

Tabla 7.2.1.6.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en el agua residual.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	210	47,5
5	120	70,0
7	100	75,0
9	90	77,5
13	60	85,5
14	55	86,3
15	55	86,3
*17	55	86,3
21	100	75,0
25	95	76,3
30	115	71,3
31	120	70,0
32	120	70,0

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 17º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.7.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema - para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en el agua residual y 0.2 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	190	52.5
5	130	67.5
7	105	73.5
9	75	81.2
13	60	85.0
14	60	85.0
15	60	85.0
17	30	92.5
21	10	97.5
25	10	97.5
31	10	97.5

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 15º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.8.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema - para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en el agua residual y 0,4 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	170	57,5
5	130	67,5
7	85	78,7
9	75	81,2
13	65	83,7
14	65	83,7
*15	60	85,0
17	70	82,5
21	10	97,5
25	10	97,5
31	10	97,5

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 15º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.9.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en agua residual y 0,9 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	220	45,0
5	110	72,5
7	90	77,5
9	85	78,7
13	76	82,5
14	75	81,3
*15	70	82,5
17	65	83,7
21	70	82,5
25	70	82,5
30	65	83,7
31	65	83,7
32	70	82,5

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 15º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

Tabla 7.2.1.10.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en el agua residual y 1,5 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	190	52,5
5	100	75,0
7	80	80,0
9	70	82,5
13	40	90,0
14	35	91,2
*15	40	90,0
17	40	90,0
21	40	90,0
25	40	90,0
31	40	90,0

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 15º, una vez alcanzado el estado de régimen es tacionario en el sistema.

Tabla 7.2. 1.11.- Evolución de la eficacia depuradora del sistema para una concentración inicial de cromo de 10 mg/l en el agua residual y 2.5 g/l de sepiolita en el tanque de aeración.

Tiempo (d)	DQO (mg/l)	Eficacia de de puración (%)
0	400	---
3	200	50.0
5	115	71.2
7	70	82.5
13	40	90.0
14	35	91.2
*15	35	91.2
17	45	90.0
21	40	90.0
25	35	91.2
31	35	91.2

* La alimentación de cromo en el agua residual a tratar comienza a partir del día 15º, una vez alcanzado el estado de régimen estacionario en el sistema.

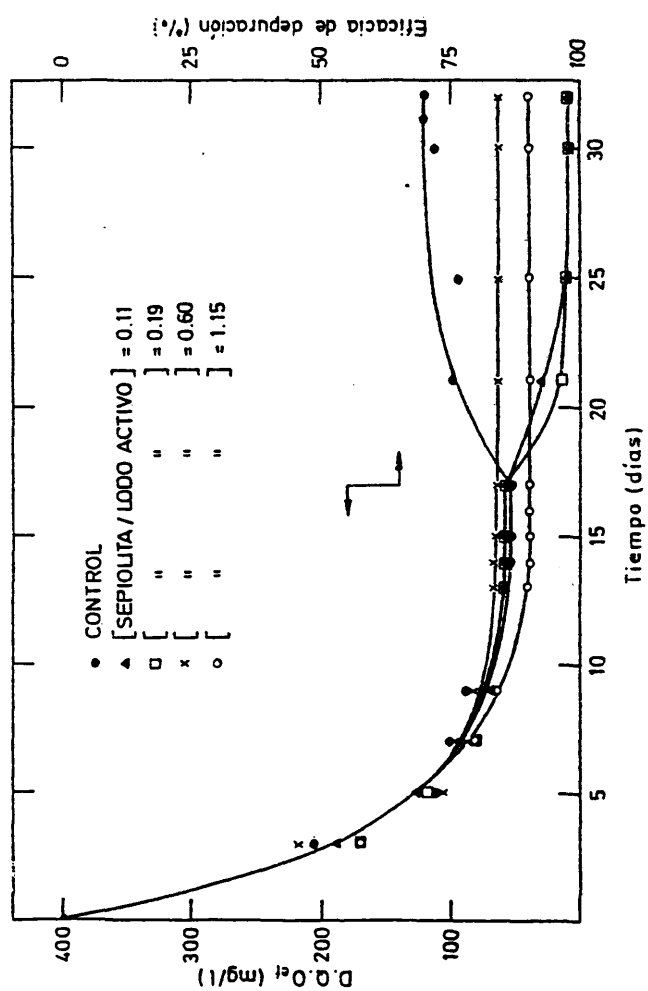


Figura 7.2.1.2.- Efecto de la relación sepiolita/lobo activo sobre la eficacia de depuración en presencia de 10 mg/l de Cr(III)

Tabla 7.2.1.12.- Disminución relativa de la eficacia de depuración para distintas concentraciones de sepiolita en el tanque de aeración. Concentración de cobre en el agua residual: 10 mg/l.

CONCENTRACION DE SEPIOLITA EN EL TANQUE DE AERACION (g/l)	RELACION SEPIOLITA/LODO	DQO (1) EN EL EFLUENTE (mg/l)	DQO (2) EN EL EFLUENTE (mg/l)	DISMINUCION RELATIVA DE LA EFICACIA DEPURADORA (%)
0	0	40	150	25,0
1,5	1,1	20	60	10,0
2,5	1,4	100	120	5,0
5	2,3	50	50	0,0
7	5,8	40	40	0,0

(1) DQO en el estado estacionario antes de introducir el metal.

(2) DQO en el estado estacionario después de introducir el metal.

Tabla 7.2.1.13.- Disminución relativa de la eficacia de depuración para distintas concentraciones de sepiolita en el tanque de aeración. Concentración de cromo en el agua residual: 10 mg/l.

CONCENTRACION DE SEPIOLITA EN EL TANQUE DE AERACION (g/l)	RELACION SEPIOLITA/LODO	DQO (1) EN EL EFLUENTE (mg/l)	DQO (2) EN EL EFLUENTE (mg/l)	VARIACION RELATIVA DE LA EFICACIA DEPURADORA (%)
0	0	55	120	16
0,2	0,11	60	10	-12,5
0,4	0,19	60	10	-12,5
0,9	0,60	70	70	0
1,5	1,15	40	40	0
2,5	1,25	35	35	0

(1) DQO en el estado estacionario antes de añadir el metal.

(2) DQO en el estado estacionario después de añadir el metal.

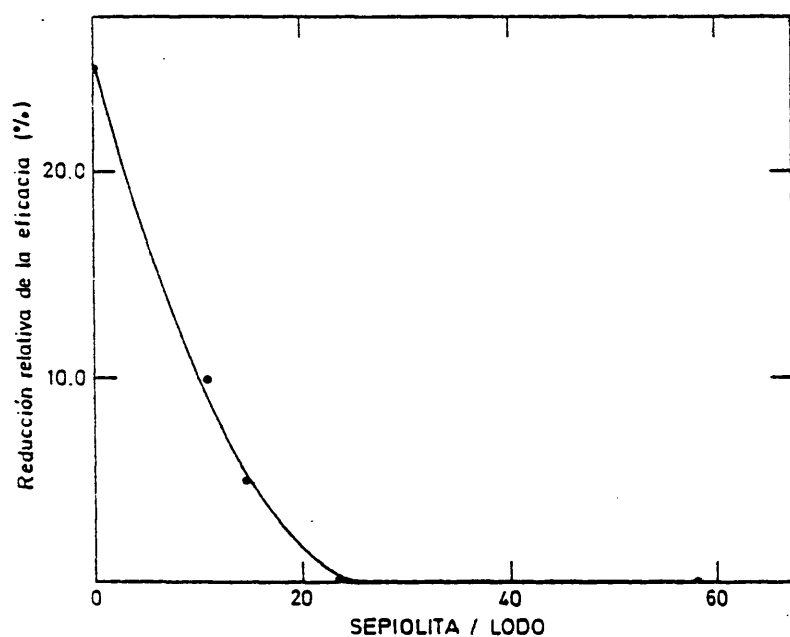


Figura 7.1.2.3.- Disminución relativa de la eficacia depuradora del sistema en presencia de 10 mg/l de Cu(II)

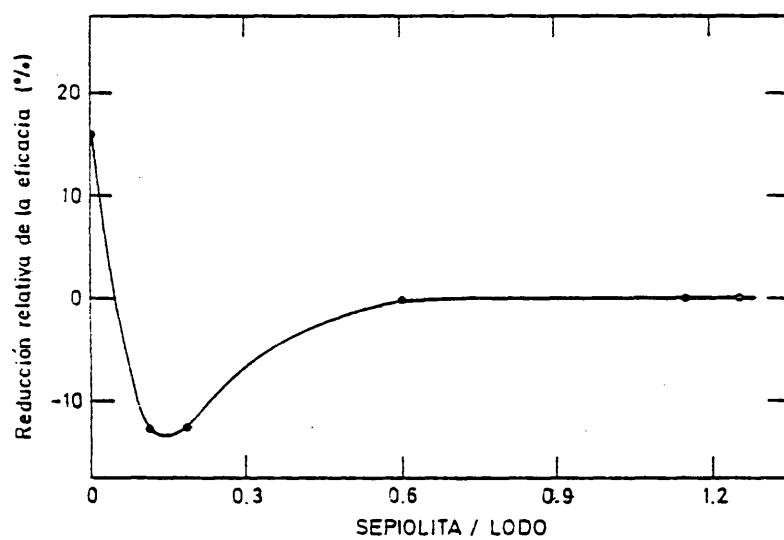


Figura 7.1.2.4.- Disminución relativa de la eficacia de puradora del sistema en presencia de 10 mg/l de Cr(III)

7.2.2.- Efecto sobre la sedimentabilidad

La sedimentabilidad del lodo determina el tamaño del sedimentador en el proyecto de nuevas instalaciones o en instalaciones ya en funcionamiento, la turbidez del efluente y su contenido en sólidos en suspensión.

Los tamaños y naturaleza de los organismos constituyentes de la biomasa influyen en la sedimentabilidad de los lodos. Así pues, la medida de la sedimentabilidad es al mismo tiempo una variable importante de diseño y operación de la planta y una magnitud que caracteriza macroscópicamente la naturaleza de los organismos constituyentes del lodo.

Por los motivos anteriores, se han efectuado los ensayos de sedimentabilidad que se recogen en la Tabla 7.2.2.1., que corresponden a la presencia de los iones metálicos ensayados, y con la incorporación de sepiolita, en distintas relaciones sepiolita/lodo, según el procedimiento descrito en el apartado 6.

Las determinaciones se efectuaron a partir de la concentración de sólidos volátiles en suspensión en el tanque de aeración y en el efluente, antes y después de la adición de metal y de la sepiolita en el tanque de aeración.

El rendimiento de sedimentación (η_s) viene dado por:

$$\eta_s (\%) = \frac{SSV(TA) - SSV(EF)}{SSV(TA)} \cdot 100$$

donde SSV es la concentración de sólidos volátiles en suspensión (mg/l) y TA y EF se refieren a aquellos valores en el tanque de aeración y en el efluente.

Cabe significar la enorme influencia que pueden alcanzar determinadas variables de operación, o la presencia en el agua residual alimentada a la unidad de lodos activos de determinadas sustancias. Estas variaciones en la sedimentabilidad pueden llegar a producir el fenómeno conocido por "bulking", cuyo efecto final es la pérdida casi absoluta de sedimentabilidad y, con ello, la para

- 142 -

En esta experimentación, pese a la gran sensibilidad que presenta el sistema biológico a la variación de algunas propiedades del efluente, no se han apreciado variaciones significativas. De ello se concluye que los iones metálicos en la concentración estudiada no influyen en la sedimentabilidad del lodo.

Por otra parte, la incorporación de sepiolita no altera la sedimentabilidad respecto a las condiciones de control.

Tabla 7.2.2.1.- Efectos de los metales Cu(II) y Cu(III) sobre la sedimentabilidad de los lodos en función de la concentración de sepiolita en el sistema

METAL 10 mg/l	CONCENTRACION SEPIOLITA (g/l)	SOLIDOS EN SUSPENSION VOLATILES (SSV mg/l)				EN PRESENCIA DE METAL	
		FASE DE CONTROL (*)		T.A.		T.A.	η_s (%)
		T.A.	E.F.	η_s (%)			
Cu	0,0	3150	110	96,5	3200	105	96,7
Cu	1,5	1200	100	91,6	1300	100	92,3
Cu	2,5	2000	90	95,5	1800	70	96,1
Cu	5,0	2150	120	94,4	2300	130	94,3
Cu	7,0	1100	100	90,9	1200	110	90,8
Cr	0,0	1500	60	96,6	1600 *	60	96,2
Cr	0,2	2000	95	95,2	1800	100	94,5
Cr	0,4	2200	80	96,3	2100	70	96,6
Cr	0,9	1700	100	94,1	1600	80	95,0
Cr	1,5	1600	80	95,0	1600	45	97,0
Cr	2,5	1700	70	95,9	1800	50	95,0

* En ausencia de metal pesado y sepiolita.

T.A Tanque de aeración

E.F Efluente

η_s Rendimiento de la sedimentación

7.2.3.- Efecto sobre la captación de los metales por los lodos activos

La indicencia negativa de los metales pesados sobre los sistemas de tratamiento biológico se debe, fundamentalmente, de acuerdo a numerosos autores, a su efecto inhibidor sobre los procesos enzimáticos por los que los microorganismos llevan a cabo la degradación y asimilación de la materia orgánica presente en el agua residual a tratar.

Se ha puesto también de manifiesto la importancia de los polímeros extracelulares en la fijación de los iones metálicos por la biomasa.

Es precisamente en estos mecanismos de retención extracelular-asimilación protoplásmica en los que la presencia de sepiolita tiene un papel determinante sobre la actividad del metal en el lodo.

El efecto de la sepiolita sobre los procesos de acumulación del metal por adsorción, o por complejación, constituye el objetivo de los ensayos realizados en esta fase del trabajo.

Para ello se determinó, por espectrofotometría de absorción atómica, la concentración de metal en las aguas que abandonan el sedimentador. Las condiciones y método analítico empleado se especifican en el apartado 6. Cabe, no obstante, señalar que sobre las muestras tomadas se añadió HCl concentrado a fin de liberar los iones de los complejos formados.

La concentración de metal en el lodo se determinó por digestión de una muestra procedente del tanque de aeración con mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 conc., según el procedimiento descrito en el apdo. 6.

Cada uno de los experimentos consignados, cuya realización requiere un período nunca inferior a un mes, consiste en la dosificación del metal al agua de alimentación desde la operación en planta en estado estacionario con agua residual libre de metales, hasta que se alcanza un nuevo régimen estacionario para las

Los valores correspondientes a la concentración en el estado estacionario, puesto de manifiesto por la constancia de las concentraciones de metal durante al menos tres días, se recogen - para el efluente en las Tablas 7.2.3.1. y 7.2.3.2. Las correspondientes a los lodos figuran en las tablas 7.2.3.3. y 7.2.3.4. Las figuras 7.2.3.1., 7.2.3.2., 7.2.3.3. y 7.2.3.4. son la representación de estos valores.

La concentración de cobre en el efluente disminuye de manera continua y muy apreciable con el aumento de la relación sepiolita/lodo.

En el Cr(III) la concentración en el efluente presenta una variación diferente. Comienza por aumentar con la incorporación de sepiolita, alcanzando un máximo a bajas relaciones sepiolita/lodo y disminuyendo a partir de este valor.

La reducción de la concentración de cobre alcanzada a partir de una concentración inicial de 10 mg/l de este metal llega a ser del 90% para relaciones de sepiolita/lodo de 5,8.

En el Cr(III), partiendo de una concentración de 10 mg/l. se alcanzan reducciones en el efluente del 80%, con relaciones sepiolita/lodo de 0,6.

Se pone, por tanto, de manifiesto la alta eficacia del procedimiento objeto de estudio en la reducción de la contaminación de metales en aguas residuales.

Conviene -en este punto- consignar que al mismo tiempo la eficacia depuradora en relación a la materia orgánica no se ha modificado con respecto a la obtenida en el tratamiento sin adición de metal.

En relación a la variación aparentemente anómala que experimenta la concentración de Cr(III) con la incorporación de sepiolita, se ha encontrado en la bibliografía variaciones similares, si bien en casos que difieren notablemente del aquí estudiado, que podrían aportar una interpretación cualitativa.

Duinker et al. (117) encuentran comportamientos similares al del cromo en las superficies de los estuarios del Rhine y de Scheldet, para el manganeso, elemento también anfótero. Estos autores observaron una compleja dependencia entre la salinidad - del medio y la concentración de manganeso, en la que está presente un máximo a bajas salinidades. No se ha observado, en cambio, para el Cu(II) y Fe(III) elementos de carácter metálico.

Los autores admiten que bajas salinidades pueden producir la removilización del manganeso precipitado, al tiempo que contemplan la posibilidad de redisolución de los óxidos e hidróxidos del fondo al contacto con agua de pH menor. Los experimentos realizados en laboratorio controlando el pH, concentración de Cl^- y de oxígeno disuelto (118) consiguen reproducir los resultados obtenidos.

De acuerdo con ellos puede explicarse el comportamiento del Cr(III) admitiendo que variaciones en la relación sepiolita/lodo producen variaciones en la salinidad del medio, y que para relaciones sepiolita/lodo de 0,10 y 0,19 se produce una disminución en el pH del fondo del sedimentador. A este respecto hay que señalar que el pH del efluente, medido en todos los ensayos de forma regular, no presentaba variaciones concretas, situándose en el intervalo 6,8-7,0 en todos ellos. Ahora bien, aunque parece lógico que el pH del fondo del sedimentador aumente ligeramente al aumentar la relación sepiolita/lodo, se ha de admitir -si consideramos las variaciones encontradas por los citados autores, figura 7.2.3.4.- que para relaciones sepiolita/lodo de 0,10 y 0,19 se produce una disminución del pH del fondo respecto al correspondiente valor del ensayo de control

Este comportamiento coincide con la variación encontrada para la eficacia de depuración en el caso, ya comentado, de la posible actuación de la sepiolita como efector alostérico. Ello podría originar ligeras transformaciones en los centros activos de la superficie de la misma que dieran origen a la supuesta disminución del pH en el sedimentador.

De este modo la variación, relación sepiolita/lodo-pH, estarían de acuerdo con la variación salinidad-pH encontrada en medios naturales, determinando en definitiva el comportamiento observado.

En las figuras 7.2.3.3. y 7.2.3.4. se muestran las variaciones de concentración de cobre y manganeso (117). Como puede apreciarse, las formas de variación allí encontradas son similares a las obtenidas en los ensayos realizados en esta experimentación. Similares variaciones fueron encontradas por Evans (120) en el estuario de Newport.

Los valores obtenidos para la concentración de metal acumulado en el lodo, una vez alcanzado el equilibrio, se recogen en las Tablas 7.2.3.3. y 7.2.3.4. para los metales ensayados. La representación gráfica de los mismos se encuentra en las figuras 7.2.3.5. y 7.2.3.6.

Como puede observarse, la concentración de cromo acumulado sobre el lodo activo en ausencia de sepiolita es inferior a la del cobre, consecuencia de la distinta afinidad que presenta el lodo biológico.

Esta concentración disminuye en ambos casos al aumentar la relación sepiolita/lodo activo en el tanque de aeración. Sin embargo, mientras que para relaciones sepiolita/lodo activo 1,1 la concentración de cromo acumulado sobre el lodo activo disminuye en un 95%, en las mismas condiciones, para el cobre, esta reducción tan sólo alcanza un 26%.

Así pues, puede concluirse a partir de los resultados obtenidos, que la distinta afinidad de la biomasa activa por los metales y la distinta solubilidad de los mismos son factores fundamentales que determinan la dosis de sepiolita necesaria para paliar los efectos negativos que produce la contaminación de las aguas por metales sobre la eficacia global del sistema.

Tabla 7.2.3.1.- Variación de la concentración de cobre en el efluente tratado

CONCENTRACION EN EL TANQUE DE AERACION DE SEPIOLITA (g/l)	LODO g/l	RELACION SEPIOLITA/LODO	CONCENTRACION EN EL EFLUENTE DE COBRE (mg/l)	EFICACIA - DE ELIMINACION (%)
0	3.200	0	6.0	40.0
1.5	1.400	1.1	4.0	60.0
2.5	1.800	1.4	2.6	74.0
5.0	2.300	2.2	2.0	80.0
7.0	1.200	5.8	1.0	90.0

Tabla 7.2.3.2.- Variación de la concentración de cromo en el efluente tratado

CONCENTRACION EN EL TANQUE DE AERACION DE SEPIOLITA (g/l)	LODO g/l	RELACION SEPIOLITA/LODO	CONCENTRACION EN EL EFLUENTE DE CROMO (mg/l)	EFICACIA - DE ELIMINACION (%)
0	1.500	0	3.3	66.7
0.2	1.800	0.11	3.7	63.0
0.4	2.100	0.19	3.5	65.0
0.9	1.500	0.60	2.0	80.0
1.5	1.300	1.15	1.8	82.0
2.5	1.990	1.25	2.0	80.0

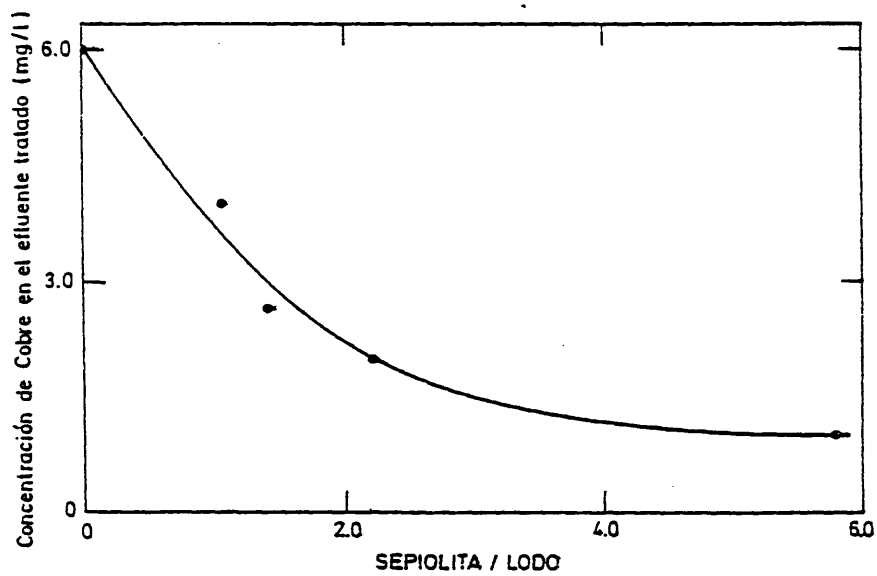


Figura 7.2.3.1.- Variación de la concentración de cobre en el efluente con la concentración de sepiolita en el tanque de aeración

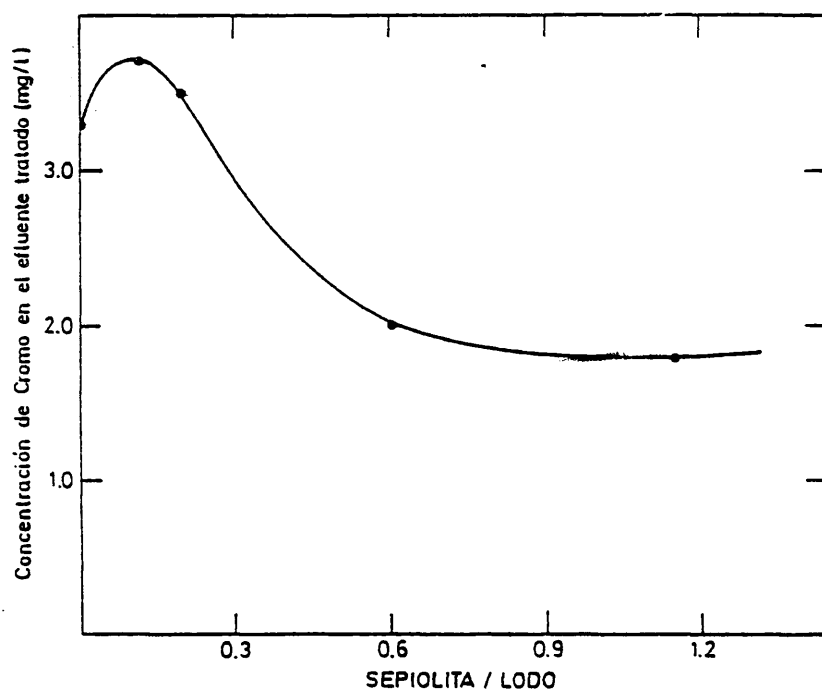


Figura 7.2.3.2.- Variación de la concentración de Cr(III) en el efluente con la concentración de sepiolita en el tanque de aeración

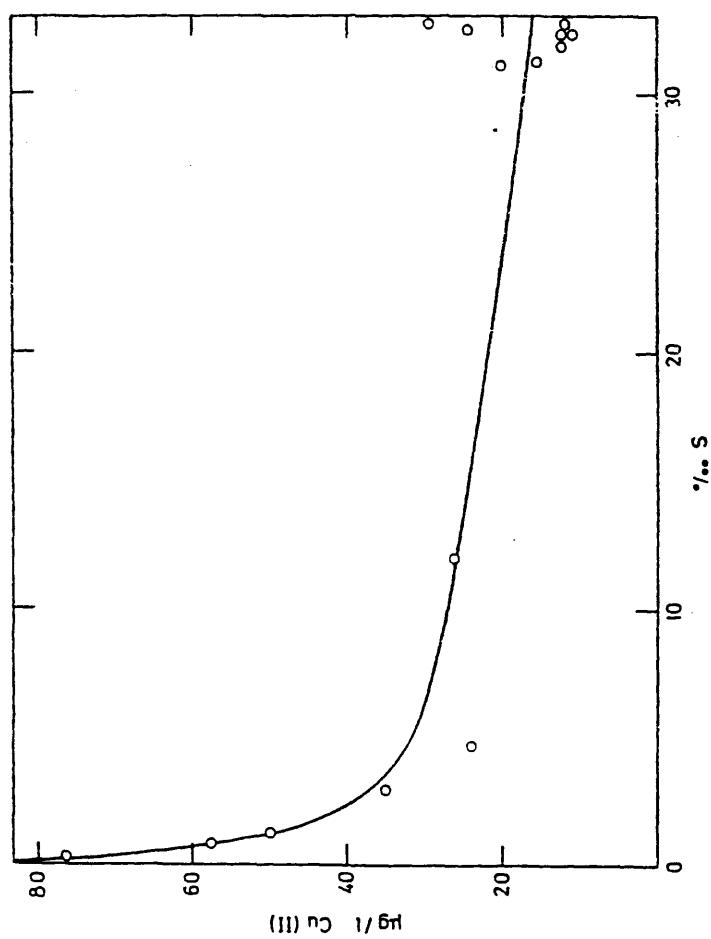


Figura 7.2.3.3.- Concentración de cobre en la superficie del estuario del Rhine. (Dunker y Nolling, 1977).

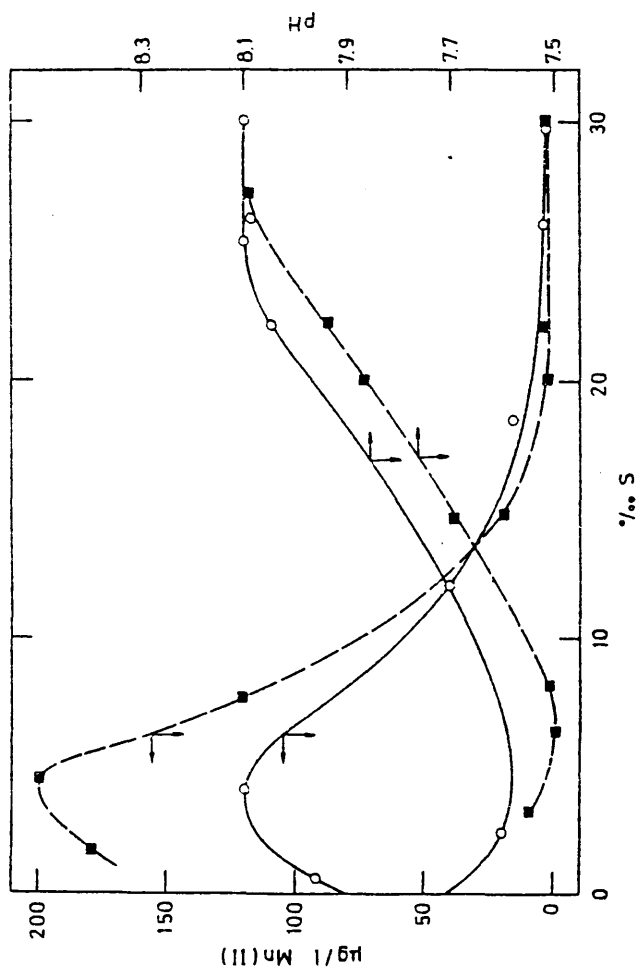


Figura 7-2.3.4.- Concentración de manganeso en la superficie de los estuarios del Rhine (●) y Scheldet (■). Duinker (1977)

Tabla 7.2.3.3.- Concentración de equilibrio de cobre en el lodo para las distintas relaciones sepiolita/lodo ensayadas. Concentración de cobre en la alimentación: 10 mg/l.

SEPIOLITA/LODO	CONCENTRACION DE EQUILIBRIO DE COBRE EN EL LODO g/kg
0	34,0
1,1	25,0
1,4	23,8
2,3	19,0
5,8	12,0

Tabla 7.2.3.4.- Concentración de equilibrio de cromo en el lodo para las distintas relaciones sepiolita/lodo ensayadas. Concentración de cromo en la alimentación: 10 mg/l.

SEPIOLITA/LODO	CONCENTRACION DE EQUILIBRIO DE CROMO EN EL LODO g/kg
0	1,8
0,11	1,0
0,19	0,6
0,60	0,3
1,15	0,1
1,25	0,1

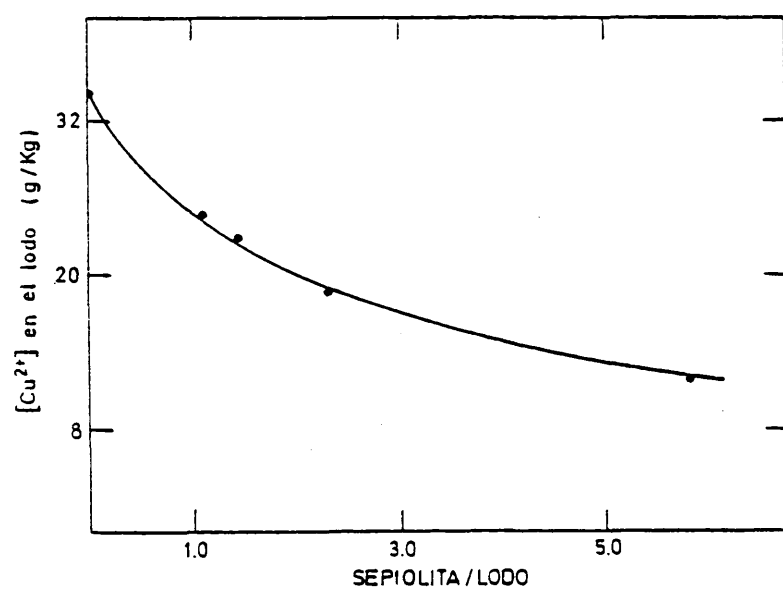


Figura 7.4.3.5.- Concentración de equilibrio en el lodo frente a la correspondiente relación sepiolita/lodo en el tanque de aeración.

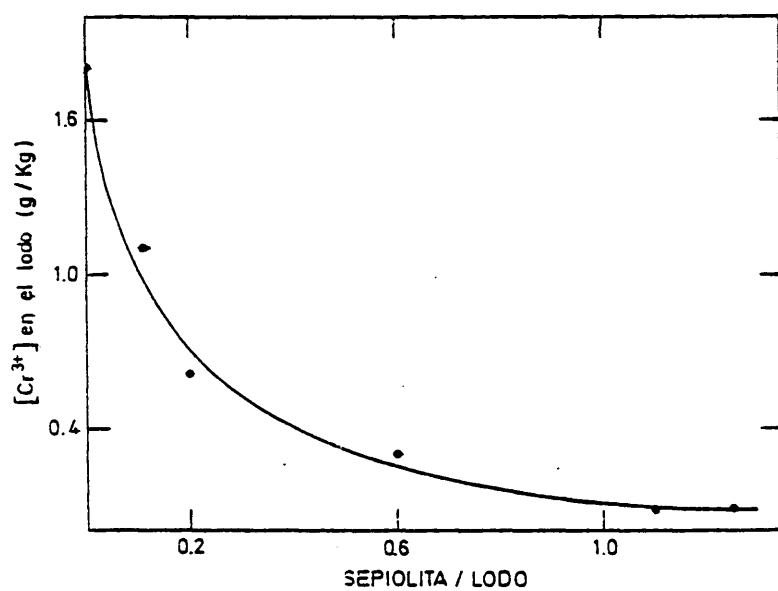


Figura 7.4.3.6.- Concentración de equilibrio de cromo en en lodo frente a la correspondiente relación sepiolita/lodo en el tanque de aeración

7.4.- ESTUDIO ECONOMICO ESTIMATIVO DEL PROCEDIMIENTO PROPUESTO

En este apartado se trata de evaluar la viabilidad económica del procedimiento propuesto.

Para su determinación se ha considerado tanto el capital inmovilizado necesario para el tratamiento de un determinado caudal de agua residual como el coste unitario de depuración correspondiente.

El cálculo y comparación de los valores económicos obtenidos para el tratamiento propuesto y el que podríamos denominar proceso convencional indicaron cuál de los dos métodos resulta económicamente más favorable.

Las operaciones que supone realizar un tratamiento convencional de aguas residuales son: pretratamiento, tratamiento primario, precipitación alcalina (precipitación-decantación), tratamiento biológico (aeración-sedimentación), desinfección y secado de los lodos biológicos en exceso.

Por su parte, el tratamiento propuesto englobaría los mismos procesos que el convencional excepto las etapas correspondientes a la precipitación alcalina.

Los estudios económicos realizados por Vian y colaboradores (121) aportan ecuaciones que permiten calcular el capital inmovilizado necesario para llevar a cabo las distintas etapas del tratamiento convencional descrito.

Tomando las ecuaciones correspondientes a las etapas de interés, es decir, las referentes al tratamiento biológico y precipitación alcalina, se obtiene la ecuación que permite calcular el capital inmovilizado en función de la eficacia de depuración biológica del sistema y del caudal de agua a tratar, cuya expresión tiene la forma:

$$I = 3.37 \cdot \epsilon^{2.41} \cdot q^{0.6} - 7.12 q^{0.4}$$

siendo I. capital inmovilizado en MM pts

ϵ , eficacia de depuración biológica, en tanto por uno, y

q. caudal de agua a tratar en m³/h

En esta ecuación el primer término se refiere al capital inmovilizado necesario para el tratamiento biológico, mientras que el segundo corresponde al necesario para efectuar el proceso de precipitación alcalina.

Del mismo estudio puede obtenerse la ecuación relativa al coste unitario de depuración, cuya expresión es:

$$C' = (0,078 + 10,4 \epsilon) e^{(87,5 \cdot \epsilon^{0,43})/q} + 10,12 e^{(44,6/q)}$$

siendo C', coste unitario de depuración en pts/m³

ϵ y q . magnitudes antes citadas en las mismas unidades y donde, como en el caso anterior, cada término obedece a las dos etapas de tratamiento consideradas

Como vemos en ambas expresiones, el término correspondiente al tratamiento biológico considera la eficacia de depuración. Esto se debe a que para un caudal y un nivel de contaminación dado, la eficacia de depuración deseada determina el valor de la inversión ya que con ella variará el tamaño de las instalaciones, fundamentalmente de las balsas de aeración, al requerirse tiempos de residencia diferentes en las mismas.

A partir de estas expresiones, y considerando valores reales de depuradoras industriales -que se sitúan en, aproximadamente, caudales de 2400 m³/h y eficacias de depuración biológica del 90%- se obtiene que el capital inmovilizado necesario para el tratamiento convencional es:

$$I = 440 \text{ MM pts}$$

con un coste unitario de depuración de

$$C' = 20 \text{ pts /m}^3$$

- 158 -

Para el tratamiento propuesto, y puesto que no se consi
dera la etapa de precipitación, la ecuación correspondiente al ca
pital inmovilizado se simplifica en la forma:

$$I = 3,37 \epsilon^{2.41} q^{0.6}$$

que para los valores indicados de ϵ y q supone un capital de

$$I = 280 \text{ MM pts}$$

Sin embargo, el valor así obtenido ha de ser incrementado
ante la necesidad de utilizar equipos especiales para la manipula
ción conjunta de lodo activo y sepiolita.

Este crecimiento se ha estimado, como máximo, en el 20%
del capital inmovilizado inicial, con lo que su valor total asciende
a

$$I = 335 \text{ MM pts}$$

Por lo que respecta al coste unitario de depuración habría
que considerar el correspondiente al tratamiento biológico convencional
incrementado en un 15% con el fin de tener en cuenta la energía
adicional necesaria para la agitación del lodo activo y sepiolita,
más un término adicional relativo al coste de ésta, estimado en 12
pts /kg, siendo la dosis necesaria estimada de 3 kg/m³ de la laguna
de aeración y una semana de período de sustitución.

Con todo ello, el coste unitario de depuración podría re
presentarse con la siguiente expresión:

$$C' = 1.15 (0.078 + 10.4 \epsilon) e^{(57.5 \epsilon + 0.43) q} - 2$$

que para los valores considerados de $\epsilon = 0.90$ y $q = 2,400 \text{ m}^3/\text{h}$ supo
ne un coste unitario de

$$C' = 15 \text{ pts m}^3$$

A la vista de los resultados obtenidos en la estimación económica efectuada, el procedimiento propuesto supondría, en principio, un ahorro en la inversión de aproximadamente el 17% y del 25% en el coste de tratamiento.

Así pues, es posible concluir la viabilidad económica de la utilización de la sepiolita como agente para la inmovilización de iones metálicos en las balsas de aeración de las unidades de tratamiento biológico.

La regeneración de la sepiolita empleada puede considerarse de interés si se encuentra un procedimiento cuyos costes sean inferiores al de la propia sepiolita.

Cabe considerar dos tipos de tratamientos: el primero - consistente en una calcinación a 600°C, seguida de un lavado ácido. El otro tratamiento, que no ha sido objeto de estudio en esta Memoria, consistiría en una eliminación de la materia orgánica en almacenes semejantes a los llamados pudrideros, seguida también de lavado ácido.

No obstante, dado el precio actual de la sepiolita, ninguno de los tratamientos considerados es viable económicamente. La calcinación es un proceso energéticamente costoso, sobre todo, cuando la materia a calcinar retiene altas proporciones de agua.

El segundo de los procedimientos es también cuestionable económicamente por los largos períodos que se necesitarían para la putrefacción de la materia orgánica retenida en la sepiolita, si es que la presencia de los metales eliminados de las aguas no llega a inhibirla.

En uno y otro caso es imprescindible un lavado ácido final, que supone un aumento de inversión en la planta de regeneración y aumento de los costes.

Finalmente, de las lejías ácidas habrían de recuperarse los metales por tratamientos diversos, ninguno de los cuales presenta dimensión de escala suficiente para considerarse como tratamiento.

CONCLUSIONES

VIII.- CONCLUSIONES

- * La eliminación de metales en el proceso de lodos activos se produce, fundamentalmente, por complejación con la materia or gánica sedimentable, y por precipitación de los hidróxidos me tállicos.

- * El principal agente biológico en la eliminación de metales por lodos activos es la concentración de polímeros extracelulares.

En tal sentido, se ha encontrado una relación entre la edad del lodo que, a su vez, determina la concentración de polímeros extracelulares y la retención de metales por la biomasa activa. Esta relación varía con la naturaleza del metal, siendo más acu sada en el Cu(II), por su mayor capacidad de complejación, que en el Cr(III).

- * La eliminación físico-química de metales transcurre por forma ción de hidróxidos y por adsorción.

La precipitación de los hidróxidos metálicos está determina da por variables bien conocidas: solubilidad, pH y temperatura.

En la adsorción sobre la biomasa activa influyen la valencia, radio iónico y la relación materia flúvica/materia húmica presen te en la biomasa. La isoterma que representa el equilibrio en la adsorción de cada uno de los metales estudiados sobre el lodo - biológico se ajusta al modelo de Langmuir.

- * La adsorción del Cr(III) y del Cu(II) sobre sepiolita es función del pH, resultando más intensa la dependencia en el caso del - Cr(III) que en el Cu(II).

Las isoterma de ambos metales se ajustan al modelo de Langmuir.

* En ausencia de sepiolita se confirma la disminución de la efi
cacia depuradora con la presencia de los metales estudiados.

* La presencia de sepiolita disminuye el efecto adverso de los
metales sobre la eficacia depuradora del sistema de lodos acti
vos.

En el Cu(II) la eficacia aumenta con la adición de sepiolita.
alcanzando valores iguales a los obtenidos en ausencia de metal.

La eficacia de depuración biológica en presencia de Cr(III),
con la adición de sepiolita, pasa por un valor máximo en el que
supera, incluso, la obtenida en ausencia de metales.

* La sedimentabilidad del lodo no se ve afectada por la presencia
de iones metálicos ni sepiolita.

* La concentración de metal acumulado en el lodo disminuye, en pre
sencia de los metales estudiados, con la adición creciente de se
piolita y de manera más sensible en el Cr(III).

* La concentración final de metal del efluente disminuye cuando
aumenta la relación sepiolita/lodo. No obstante, en el Cr(III)
se aprecia un tramo inicial ascendente que corresponde a aquél
en el que la eficacia de depuración biológica se ve incrementa
da.

* El procedimiento propuesto, consistente en la incorporación de
sepiolita en el tanque de aeración de las unidades de tratamiento
biológico, resulta técnicamente viable y mejora notablemente
los costes de instalación y funcionamiento respecto a los proce
sos actualmente empleados para el tratamiento biológico de aguas
que contienen metales pesados.

BIBLIOGRAFIA

IX.- BIBLIOGRAFIA

- (1) EDWARDS, J.P., NUSSBERGER, F.F.: "The effect of chromate wastes on the activated sludge process at Tullis Island plant". Sewage Works Journ., 19, 598 (1947).
- (2) COBURN, S.E.: "Limits for toxic wastes in sewage treatment". Sewage Work Journ., 21, 522 (1949).
- (3) HEUKELIAN, H., GELLMAN, I.: "Studies of biochemical oxidation by direct method. IV: Effects of toxic metal ions on oxidation". Journ. W.P.C.F., 37, 86 (1955).
- (4) BARIH, E.F. et al.: "Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment processes". Journ. W.P.C.F., 37, 86 (1955).
- (5) MALANEY, G.W. et al.: "Toxic effects of metallic ions on sewage microorganisms". Sew. and Ind. Wastes, 31, 1309 (1959).
- (6) HENNEY, R.C. et al.: "Shock load of chromium VI". Journ. W.P.C.F., 52, 2755 (1960).
- (7) POON, C.P.C., BHAYANI, H.H.: "Metal toxicity to sewage copper in the activated sludge process". 19th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Indiana (1962).
- (8) BIESZEKIEWICZ, E., HOSZOWSKI, A.: "Effect of copper and tri- and hexavalent chromium on the work of an activated sludge". Acta Microbiologica Polonica, 27, 147 (1973).
- (9) LESTER, J.N., PERRY, R., DADD, A.H.: "The influence of heavy metals on a mixed bacterial population of sewage origin in the chemostat". Water Res., 13, 1055 (1979).
- (10) SALOTTO, B.V. et al.: "Organic load and the toxicity of copper in the activated sludge process". 19th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Indiana (1962).
- (11) DIRECTO, L.S., MOULTO, E.Q.: "Some effects of copper on the activated sludge process". 17th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Indiana (1962).

- (12) BARTH, E.F. et al.; "Field survey of four municipal wastewater treatment plants receiving metallic wastes". Journ. W.P.C.F., 37, 110 (1965).
- (13) SAUNDERS, M.F., DICK, I.R.; "Effect of mean-cell residence time on organic composition of activated sludge effluents". Journ. W.P.C.F., 52, 201 (1981).
- (14) STERRIT, R.M., LESTER, J.N.; "The influence of sludge age on heavy metal removal in the activated sludge process". Water Res. 15, 59 (1981).
- (15) STONES, T.; "The fate of copper during the treatment of sewage". Journ. Inst. Sew. Purif., 1, 82 (1958).
- (16) STONES, T.; "The fate of nickel during the treatment of sewage". Journ. Inst. Sew. Purif., 2, 252 (1959).
- (17) STONES, T.; "The fate of zinc during the treatment of sewage". Journ. Inst. Sew. Purif., 3, 221 (1960).
- (18) STONES, T.; "The fate of lead during the treatment of sewage". Journ. Inst. Sew. Purif., 3, 221 (1961).
- (19) MOULTON, E., SHUMATE, K.; "The physical and biological effects of copper on anaerobic biological waste treatment process". 18th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Indiana (1963).
- (20) JACKSON, S., BROWN, V.; "Effects of toxic waste treatment processes and water courses". Water Pollution Control, 31, 292 (1970).
- (21) GHOSH, M.M., ZUGGER, D.D.; "Toxic effects of mercury on the activated sludge process". Journ. W.P.C.F., 45, 424 (1973).
- (22) BONOMO, L.; "Influence of zinc upon biological treatment by activated sludge". Ingegneria Ambientale, 3, 538 (1974).
- (23) VERSINO, C. et al.; "Removal of cupric ions by means of activated sludge: kinetics, isotherms and yields". Sep. Sci. and Techn. 14, 909 (1979).

- (24) VERSINO, C. et al.; "The application of activated sludge as - absorbing media". Physicochemical Methods for Water and Waste-water Treatment. (L. Pawlowski, ed.), Elsevier, Amsterdam, 257 (1982).
- (25) SARZANINI, C.; "Evaluation of stability constants in the association between activated sludge and Cu(II), Zn(II) and Cr(III) ions". Sep. Science and Techn., 18, 1. (1983).
- (26) OLIVER, B.G., COSGROVE, E.G.; "The efficiency of heavy metals removal by a conventional activated sludge treatment plant". Water Res., 8, 560 (1974).
- (27) STERRIT, R.M. et al.; "Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process". Env. Pollut., 24A, 313 (1981).
- (28) ESMOND, S.E., PETRASEK, A.C.; "Trace metal removal". Ind. Water Eng., 11, 14 (1974).
- (29) BROWN, H.G. et al.; "Efficiency of heavy metal removal in municipal sewage treatment plants". Env. Lett., 5, 103 (1973).
- (30) LESTER, J.N., STOVENLAND, S.; "A study of the factors which influence metal removal in the activated sludge process". Sci., Tot. Environ., 16, 37 (1980).
- (31) CHENG, J.N., YONG, C.S., ROMATGI, N.; "Trace metals in wastewater effluents". Journ. W.P.C.F., 46, 2663 (1974).
- (32) LESTER, J.N., HARRISON, R.H., PERRY, R.; "The balance of heavy metals through a sewage treatment works. I: Lead, cadmium and copper". Sci. Tot. Environ., 12, 13 (1979).
- (33) STOVENLAND, S. et al.; "The balance of heavy metals through a sewage treatment works. II: Chromium, nickel and zinc". Sci. Tot. Environ., 12, 25 (1979).
- (34) RUDOLFS, W., ZUBER, A.L.; "Removal of toxic materials by sewage sludges". Journ. W.P.C.F., 25, 142 (1953).

- (35) BARTH, E.F. et al.; "Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment processes". Journ. W.P.C.F. 37, 86 (1965).
- (36) STOVELAND, S.; "An investigation of some factors which influence on the removal of heavy metal by an activated sludge developed in a synthetic sewage". Ph. D. Thesis, Imperial College, Londres (1978).
- (37) ROSSIN, A.C., STERRIT, R.H., LESTER, J.N.; "The influence of process parameters on the removal of heavy metals in activated sludge". water Air and Soil Poll. 17, 185 (1982).
- (38) CHENG, M.H.; "Interaction of heavy metals in the activated sludge process". Ph. D. Thesis, Illinois Inst. Technol. (1974).
- (39) BROWN, M.J., LESTER, J.N.; "Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers". Water Res., - 13, 817 (1979).
- (40) FORSTER, C.F.; "Factors involved in the settlement of activated sludge. II: The binding of polyvalent metals". Water Res., - 19, 1265 (1985).
- (41) CHENG, M.H. et al.; "Heavy metals uptake by activated sludge". Journ. W.P.C.F., 47, 362 (1975).
- (42) STERRIT, R.M., LESTER, J.N.; "Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. III: Speciation in waste waters and related complex matrices". Sci. Total. Envir. 34, 117 (1984).
- (43) LAWSON, P.S., STERRIT, R.M., LESTER, J.N.; "Adsorption and complexation mechanisms of heavy metal uptake in activated sludge". J. Chem. Techn. Biotechnol., 34B, 253, (1984).
- (44) RUDD, T., STERRIT, R.M., LESTER, J.N.; "Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process". Journ. W.P.C.F., 56, 1260 (1984).

- (45) RUDD, T., STERRIT, R.M., LESTER, J.N.; "Stability constants and complexation capacities of complexes formed between heavy metals and extracellular polymers from activated sludge". Techn. Biotechnol. 33A, 374 (1983).
- (46) NELSON, P.O., CHUNG, A.N., HUDSON, M.C.; "Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process". Journ. W.P.C.F., 53, 1323 (1981).
- (47) DUGAN, P.R., PICKRUM, H.M.; "Removal of mineral ions from water by microbially produced polymers". 27th Ind. Waste Conference, Purdue Univ., Indiana (1972).
- (48) STEINER, A.E., McLAREN, D.A., FORSTER, L.F.; "The nature of activated sludge flocs". Water Res., 10, 250 (1976).
- (49) PATTERSON, J.W. MINEAR, R.A.; "Wastewater treatment technol.". Illinois of Environmental Quality, 11 (1971).
- (50) DEAN, J.F., BOSQUI, F.L., LANOUEITE, K.H.; "Removing heavy metals from waste water", Environ. Science and Technol., 6, 518 (1972).
- (51) CURRY, N.A.; "Philosophy and methodology of metallic waste treatment". 27th Industrial Waste Conference. Purdue Univ., Indiana (1972).
- (52) MILLER, J.D.; "Removal of dissolved contaminants from mine drainage". EPA-R2-72-130. Environ. Protec. Ag., Washington (1972).
- (53) GRIM, R.E.; "Clay Mineralogy", 2nd ed. New York, McGraw Hill (1968).
- (54) BOURG, A.C.M., FILBY, R.H.; "Adsorption isotherms for the uptake of Zn^{2+} by clay minerals in a fresh water medium". Proc. Int. Conf. Transp. Persist. Chem. Aquatic Ecosyst. Canada (1974).
- (55) MITCHELL, R.L.; "Trace elements in soil". Chemistry of the soil Bear, F.E. 320-368 (1964).
- (56) JENNE, E.A.; "Trace element sorption by sediments and soils". Symposium on Molybdenum, 2, 425 (1976).

- (57) BITTELL, J.E., MILLER, R.J.; "Lead, cadmium and calcium selectivity on a montmorillonite, illite and kaolinite". J. Environ. Qual. 3, 250 (1974).
- (58) SUBRAMANIAN, V., GIBBS, R.J.; "Trace metal adsorption on clay minerals". Abstr. Annu. Meet. Geol. Soc. Amer. (1972).
- (59) IRVING, H., WILLIAMS, R.J.P.; "Order of stability of metal complexes". Nature, 162, 746 (1948).
- (60) GOLDBERG, E.D.; "Biogeochemistry of trace metals". Geol. Soc. Am. Mem., 1, 345 (1957).
- (61) BOWEN, H.J.M.; "Residence times of heavy metals in the environment". Proc. Symp. Heavy Met. Environ., 1, (1977).
- (62) ONG, H.L., BISQUE, R.E.; "Coagulation of humic colloids by metal ions". Soil Sci. 106, 220 (1968).
- (63) ONG, H.L., SWANSON, V.E., BISQUE, R.E.; "Natural organic acids as agents of chemical weathering". Geol. Surv. Res., C, 130 (1970).
- (64) CURTIS, C.D.; "The incorporation of soluble organic matter into sediments and its effect on trace element assemblages". Advances in Organic Geochemistry. Oxford, Pergamon 1 (1966).
- (65) JONASSON, I.R.; "Geochemistry of sediment/water interactions of metal, including observations on availability". The fluvial transport of sediment - Associated Nutrients and Contaminants, IJC/PLUARG, 255 (1977).
- (66) DEGENS, E.T.; "Geochemistry of sediments", Prentice Hall (1965)
- (67) MORTLAND, M.M.; "Clay-organic complexes and interactions". Advol. Agron., 22, 75 (1970).
- (68) GOLDBERG, E.D.; "Pollution history of estuarine sediments", Oceanus 18 (1975b).
- (69) BOTNNER, M.H., CARPENTER, M.; "Sorption-desorption reactions of mercury with suspended matter in the Columbia river". LDE A-50, 5, 73 (1974).

- (70) ARDEN, E., LOCKETT, W.T.; Journal Society of Chem. Ind., 33, 523 (1914).
- (71) ECKENFELDER, W.W.; "Water quality engineering for practicing engineers". Barnes and Noble, New York (1970).
- (72) HOOVER, S.R., PORGES, N.; "Assimilation of dairy wastes by activated sludge. II: The equation of synthesis and oxygen utilization". Sewage Ind. Waste, 24 (1952).
- (73) MONOD, J.; "Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes". Herman et cie., Paris, 1942.
- (74) MONOD, J.; "The growth of bacterial cultures". Ann. Rev. Microbiol., 3 (1949).
- (75) SHERRAD, J.H.; "Kinetics and stoichimetry of waste water treatment". Department of Civil Engineering. Virginia. Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (1977).
- (76) RIBBONS, D.W.; "Qualitative relationship between growth media constituents and cellular yields and composition". Methods in microbiology. Vol 3A, J.W. Noms and W. Ribbons, Eds. London, Academic (1970).
- (77) WUHRMANN, K.; "Factors affecting efficiency and solids production in the activated sludge process". Biological treatment of sewage and industrial wastes. Vol. 1, B.J. McCabe and W.W. - Eckenfelder, eds. New York, Reinhold Publ. Co. (1956).
- (78) TISCHLER, L.F., ECKENFELDER, W.W.; "Linear substrate removal in the activated sludge process". Advances in Water Pollution Research. Oxford, Pergamon Press (1969).
- (79) GRAU, P. et al.; "Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge". Water Res. 9, 637 (1975).
- (80) ADAMS, C.E. et al.; "A kinetic model for design of completely mixed activated sludge treating variable strength industrial wastewater". Water Res. 9, 87 (1975).

- (81) BURKED, C.E.; "Energy relationships in aerobic microbial systems". Ph. D. Thesis. University of Kansas, Lawrence Kaus, 1966.
- (82) DAWES, E.A., RIBBONS, D.W.; "The endogenous metabolism of microorganisms". Ann. Rev. Microbial. 16, 241, (1962).
- (83) HEUKELEKIAN, H., OXOFORD, H.E., MANGANELLI, R.; "Factors affecting the quantity of sludge protection in the activated sludge process". Sewage Ind. Wastes, 8, 23 (1951).
- (84) WESTON, R.F., ECKENFELDER, W.W., "Application of biological treatment to industrial wastes. I: Kinetics and equilibria of oxidative treatment". Sewage Ind. Wastes, 27, 802 (1955).
- (85) MALLETT, F.M., "Validity of the concept of energy of maintenance". Ann. New York Acad. Sci., 102, 521 (1963).
- (86) VAN UDEN, N.; "Transport-limited growth in the chemostat and its competitive inhibition: A theoretical treatment". Arch. Mikrobiol. 58, (1967).
- (87) HANSEN, R.S., CRAIG, R.P.; J. Phys. Chem., 58, 211 (1954).
- (88) OSTWALD; IZAGUIRRE.; Kolloid Z., 30, 279 (1922).
- (89) BRUNAUER, S.; "The adsorption of gases and vapours". Oxford Univ. Press, London (1944).
- (90) GILES, C.H., Mc EWAN, T.H.; "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption. Mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". J. Chem. Soc.. 3973 (1960).
- (91) LANGMUIR, I.J.; "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". J. Am. Chem. Soc., 1361 (1918).
- (92) FREUNDLICH, H.; "Colloid and capillary chemistry". Methren and Co., Ltd. London (1926).
- (93) ADAMSON, A.W.; "Physical chemistry of surfaces". Interscience Publishers, Inc., New York (1967).

- (94) RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M.: "Statistical mechanisms of adsorption from dilute liquid solution". J. Chem. Physics, 57, (2), (1972).
- (95) OLTHOF, M., LANCY, C.: "Heavy metal contamination of organic sludges". Environ. Prot. Eng., 5, 191 (1979).
- (96) FERSMAN, A.G.: "Research on magnesium silicates". Zap. Imp. Akad. Nauk., 32, 321 (1913).
- (97) MARTIN, J.L., ROBERTSON, R.H.S.: "Palygorskite and sepiolite". Electron optical investigation of clays. Mineralogical Society, Gard Eds. London (1971).
- (98) LONGCHAMON, H.: "X-ray diagram". C.R. Acad. Sci. Paris 204, 55 (1937).
- (99) NAGY, B., BRADLEY, W.F.: "The structural scheme of sepiolite". Ann. Miner., 40, 385 (1955).
- (100) BRAUNER, K., PREISINGER, A.: "Struktur und Entstehung des sepioliths". Tschermaks Min. Petr. M. Lt. 6, 120 (1956).
- (101) SERRATOSA, J.M.: "Surface properties of fibrous clay minerals palygorskite and sepiolite". Int. Clay Conf., Oxford, Elsevier (1970).
- (102) ROBERTSON, R.A.S.: "Sepiolite: a versatile raw material". Chem. Ind. (N.Y.), 1492, (1957).
- (103) Absorción de NH_3 por sepiolita. Tolsa Research. Report, 25-51.
- (104) CHAMBERS, C.P.C.: "Some industrial applications of the clay mineral sepiolite". Silicates Inds. 151, (1959).
- (105) DANDY, A.J.: "The bleaching of cottonseed oil by sepiolite". East African Agricultural and Forestry Journ., 32, 256 (1967).
- (106) Poder deodorante de la sepiolita. Tolsa Research. Report, 33-82.
- (107) SEPIOLITA: Una materia prima versátil. Boletín de Información Técnica. TOLSA S.A., Madrid (1975).

- (108) FORSTER, C.F., LEWIN, D.C.; "Polymers interactions at activated sludge surfaces". *Effluent Wat. Treat. Journ.*, 12, 520 (1972).
- (109) WILKINSON, J.F.; "The extracellular polysaccharides of bacteria". *Bacteriol. Rev.*, 22, 46 (1958).
- (110) RUZIC, I.; "Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation". *Anal. Chem. Acta*, 140, 99 (1982).
- (111) LE RICHE, H.H.; "The distribution of certain trace elements in Lower Lias of southern England". *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 16, 101 (1959).
- (112) MIRADA, F.; "Efectos de los metales pesados cobre, cinc y níquel sobre los lodos activos de las depuradoras biológicas". Tesis Doctoral. Universidad Complutense (1983).
- (113) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 14th. Ed. Amer. Public. Health Assoc., Washington, D.C. (1976).
- (114) ROLLINSON, C.L.; "Chemistry of the Coordination Compounds". J.C. Bailar, Jr. P.H. Busch Eds., Chapter 13, Reinhold New York, NY, (1956).
- (115) MESMER, R.E., BAES, C.F.; "The hydrolysis of cations: A critical review of hydrolytic species and their stability constants in aqueous solution". ORNL-NSF-EATC-3. Part 3. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge. Tenn., (1974).
- (116) ALVAREZ, B.A., PEREZ, C.R.; "Sepiolite in the field of animal nutrition. Fifth "Industrial Minerals", International Congress. 37 (1983).
- (117) DUINKER, J.C., WOLLAST, R., BILLEN, G.; "Manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. Part 2: Geochemical cycling". *Est Coast. Mar. Sci.* 9, 727 (1979).
- (118) WOLLAST, R., BILLEN, G., DUINKER, J.C.; "Manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. Part 1: Physico-chemical behaviour". *Est. Coast Mar. Sci.* 9, 161 (1979).

- (119) DUINKER, J.C., NOLTING, R.F.: "Dissolved and particulate trace metals in the Rhine estuary and the southern bight". Mar. Pollut. Bull. 5, 56 (1977).
- (120) EVANS, D., CUSTHALL, N.H., CROSS, F.A., WOLFE, D.A.: "Manganese cycling in the Newport River estuary, North Carolina". Est Coast, Mar. Sci., 5, 71 (1977).
- (121) VIAN, A., MIRADA, F.J., RODRIGUEZ, J.J.: "La contaminación hídrica industrial y el coste de su corrección". Publicación de la Asociación de Investigación y Técnica del Medio Ambiente (ASITEMA). Diciembre, 1982.

APENDICE

APENDICE

El ajuste de los datos experimentales correspondientes al modelo de adsorción de Prausnitz se ha efectuado con un programa de cálculo de regresión no lineal, siendo la función a minimizar:

$$RSS = \sum_m [y_i - f(x, p)]^2 \quad [A-1]$$

donde RSS, la suma de los cuadrados de los residuos

x_i , el conjunto de t variables para el caso i -ésimo

y_i , la variable dependiente para el caso i -ésimo

m , el número de puntos, y

p , el conjunto de n parámetros

El programa sigue las secuencias siguientes:

1) Los datos son leídos eliminándose aquéllos que quedan fuera de los límites considerados. Se calculan los valores medios y desviaciones típicas de todas las variables imprimiéndose junto con los valores máximo y mínimo.

2) Tomando $q = m - 1$, se define la función z_{ij} de la forma:

$$z_{ij} = \left. \frac{\delta f(x_i, p)}{\delta p_j} \right|_{x=x_i} ; \quad \begin{matrix} i = 1, m \\ j = 1, n \end{matrix} \quad [A-2]$$

$$z_{ij} = y_i - f(x, p) \Big|_{x=x_i} ; \quad i = 1, m$$

El programa forma la matriz triangular de orden $q \times q$

$$A = \begin{vmatrix} A_{11} & & \\ A_{21} & A_{22} & \\ & & \ddots \end{vmatrix} = a_{ij} \quad [A-3]$$

- 174 -

con:

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m z_{ri} \cdot z_{rj} \quad i = 1, q : j = 1, i \quad [A-4]$$

siendo A_{11} , matriz triangular de orden $n \times n$

A_{21} , matriz de orden $1 \times n$

A_{22} , suma residual de cuadrados (RSS)

- 3) Se invierte la matriz, A , mediante el algoritmo de Gauss-Jordan, siendo el índice del elemento pivote el que maximiza la relación $a_{rr}^2 / a_{rq} a_{rr}$ para todo r tal que:

- $1 \leq r \leq n$, si no ha sido usado anteriormente como índice del pivote

- $a_{rr} \bar{a}_{rr} > T$, donde T es la tolerancia especificada por el usuario y \bar{a}_{rr} el valor de a_{rr} antes de efectuarse la inversión.

- 4) De los valores máximo y mínimo fijados por el usuario para cada parámetro y de las relaciones:

$$dr_1 = (P_{\min} - P_r) \cdot a_{rq} \quad [A-5]$$

$$dr_2 = (P_{\max} - P_r) \cdot a_{rq} \quad [A-6]$$

se obtiene

$$ds = \min_r [\max(dr_1, dr_2)] / \sqrt{r} \quad [A-7]$$

Si ds es menor o igual que 10^{-6} , el elemento s de la matriz no se puede pivotar, en cuyo caso este paso se repite.

- 5) Haciendo $d = \min(1, ds)$, el parámetro P_j se modifica de forma que

$$P_j = P_j - d a_{jq}$$

$$P_i = P_i, \text{ si } A_{ii} \text{ ha sido pivotado previamente}$$

Se calcula un nuevo valor de RSS según [A-1]. Si el nuevo valor es mayor que el calculado en el paso 2, el factor es dividido por 2 calculándose un nuevo valor de RSS. La división del intervalo d se realiza hasta que el valor calculado de RSS sea menor que el obtenido en el paso 2, o hasta que el número máximo de divisiones especificado por el usuario sea alcanzado.

- 6) Una vez concluida cada iteración se imprime el número de divisiones del intervalo, la suma residual del cuadrado y los valores de los parámetros regresando el programa al paso 2 para continuar las iteraciones hasta que se verifique, para cinco valores consecutivos de n , que:

$$\frac{RSS^{(n+1)} - RSS^{(n)}}{RSS^{(n+1)}} \leq c$$

donde $RSS^{(n)}$ y $RSS^{(n+1)}$, valores de las sumas residuales de cuadrados después de las iteraciones n y $n+1$, respectivamente

c , valor de convergencia, especificado por el usuario.

Si se llega al número máximo de iteraciones previsto, el programa comienza el paso 7.

- 7) Se calcula la matriz asintótica de correlación de los parámetros predichos para la matriz A_{11} y se imprime. Las desviaciones típicas asintóticas de los parámetros son también calculadas a partir de los valores finales de RSS y los elementos de la diagonal principal de A_{11} , efectuándose asimismo la salida impresa de estas desviaciones.

- 8) Se imprime, para cada paso utilizado por el programa, los valores de x , y , frente a los valores predichos de la variable dependiente $y = f(x, p)$, y los residuos, $R = y - f(x, p)$.

- 9) Por último, el programa efectúa la salida gráfica de los valores predichos y observados, residuos y normalidad de éstos.

A continuación se muestran los ajustes de las isothermas experimentales del Cu(II) y Cr(III) a la ecuación de Prausnitz pa ra los casos estudiados. Los símbolos P y O se refieren a los va lores predichos y observados, respectivamente, apareciendo un as terisco cuando ambos coinciden.

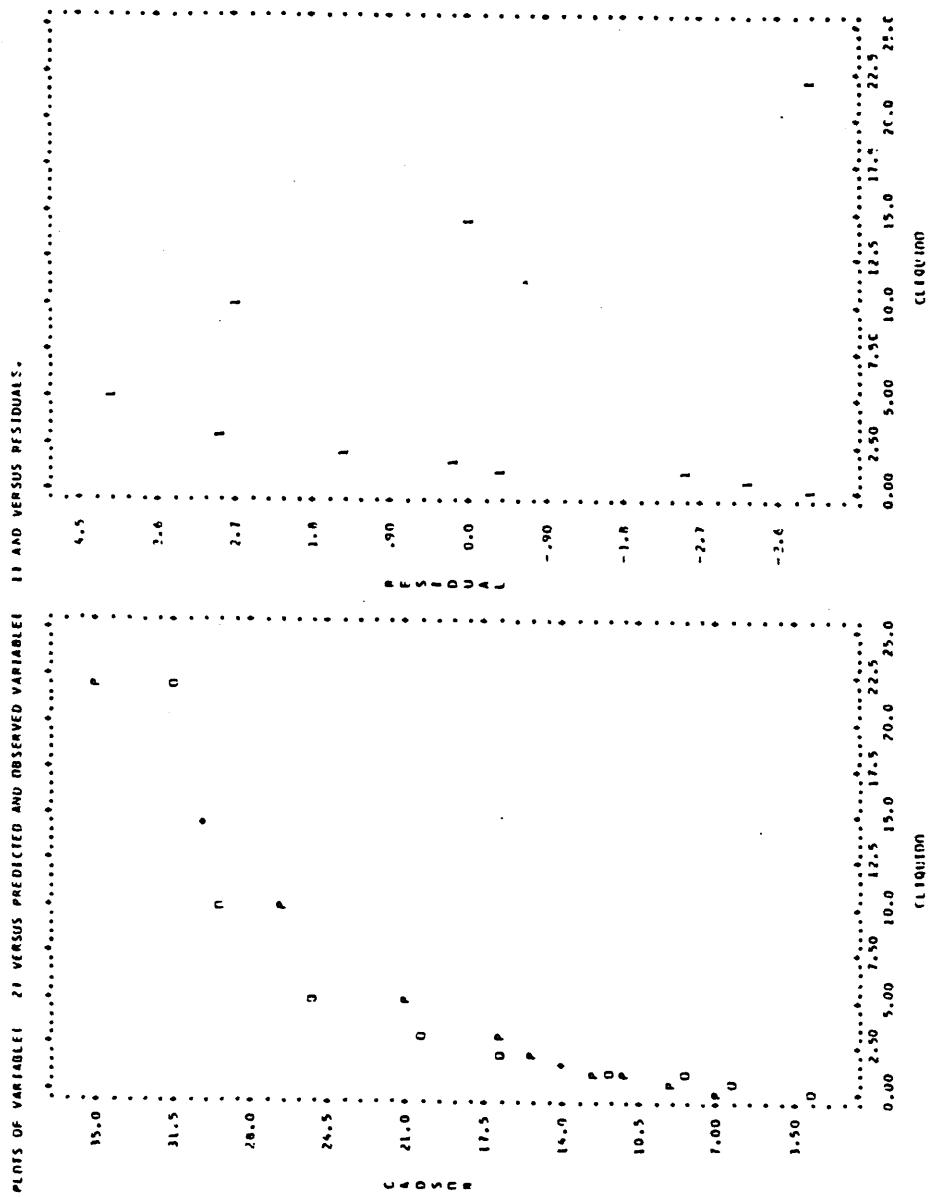


Figura A-1.- Ajuste del sistema lodo activo Cu(II) al modelo de

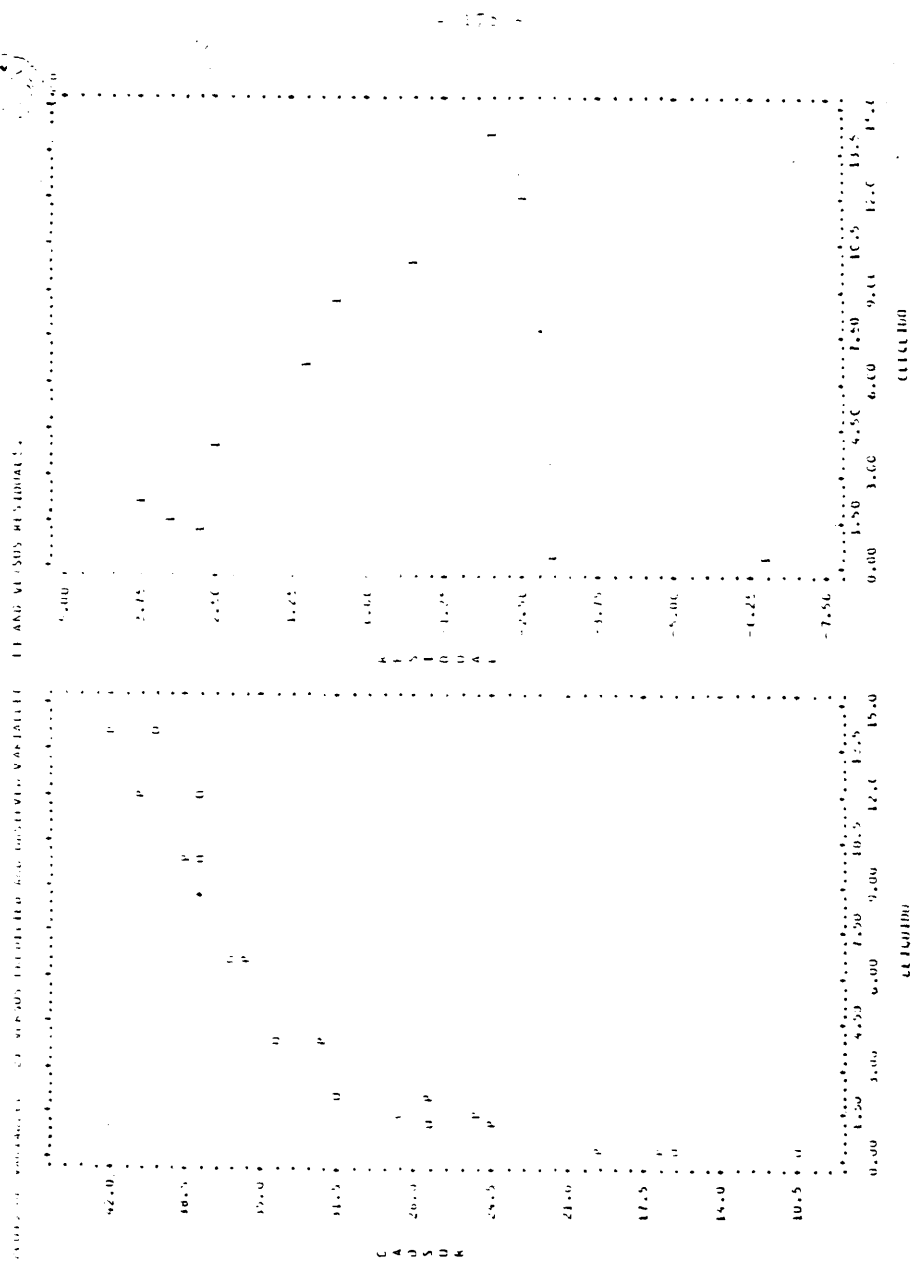


Figura A-2.- Ajuste del sistema lodo activo Cu(II) al modelo de adsorción de Prausnitz. $\theta_c = 12$ días.

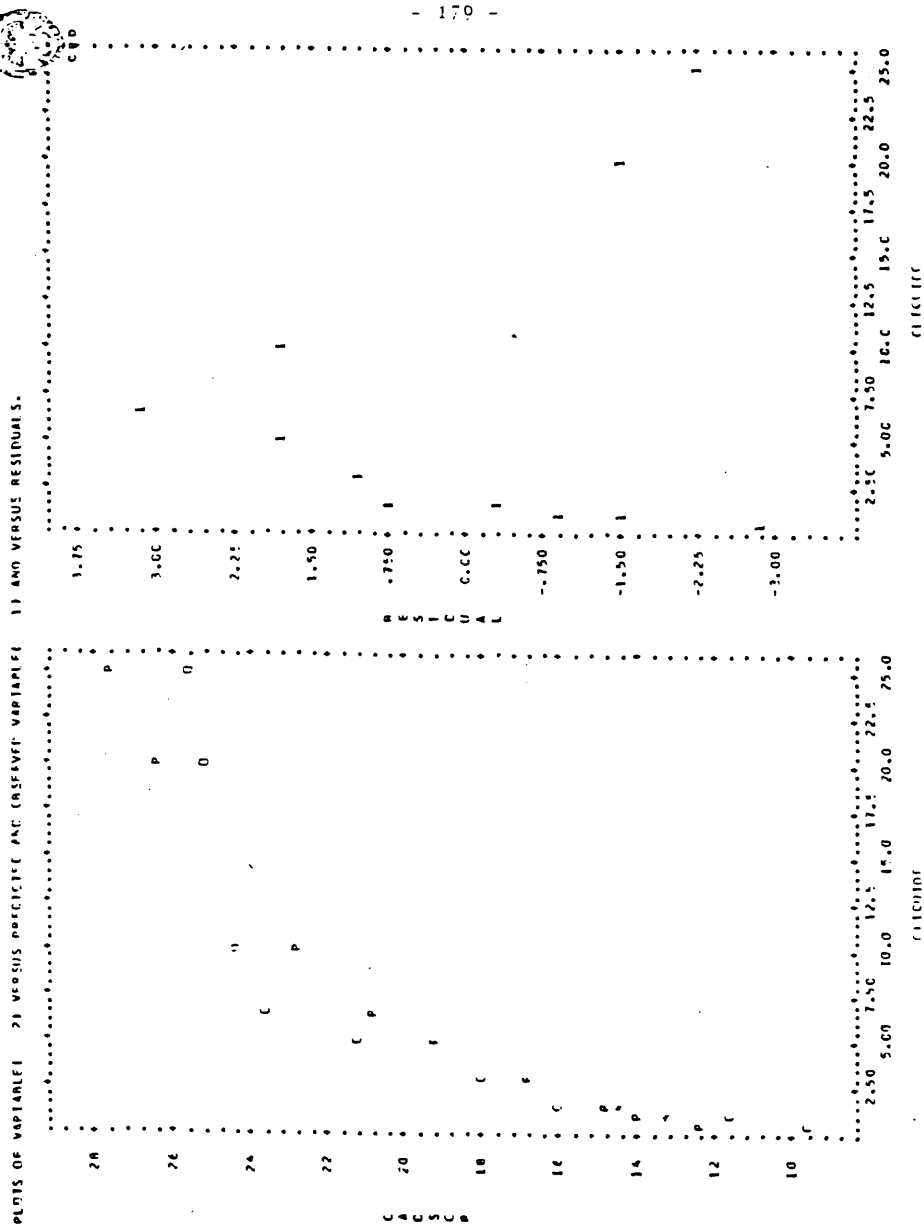


Figura A-3.- Ajuste del sistema lodo activo/Cr(III) al modelo de adsorción de Prausnitz. $\theta_c = 7$ días.

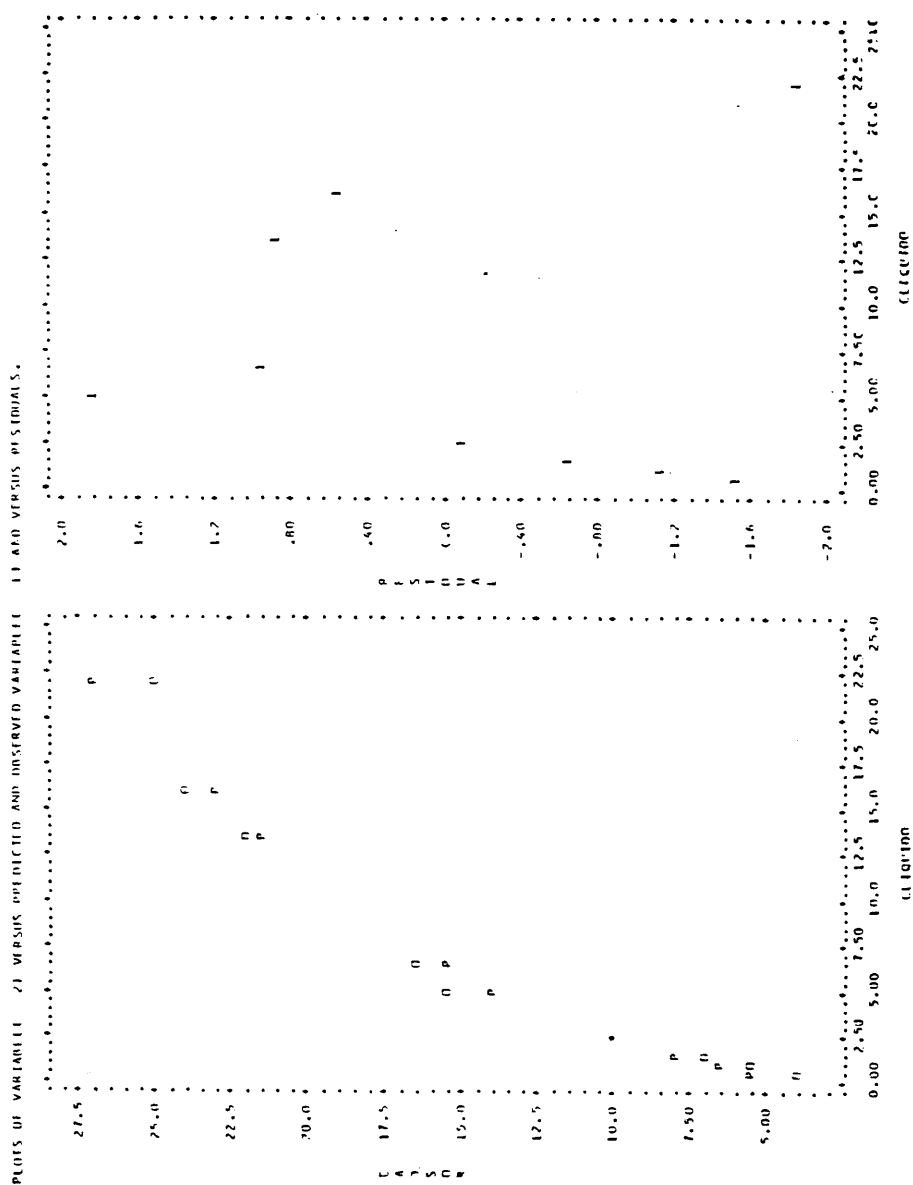


Figura A-4.- Ajuste del sistema lodo activo/Cr(III) al modelo de adsorción de Prausnitz. $\theta_c = 12$ días.

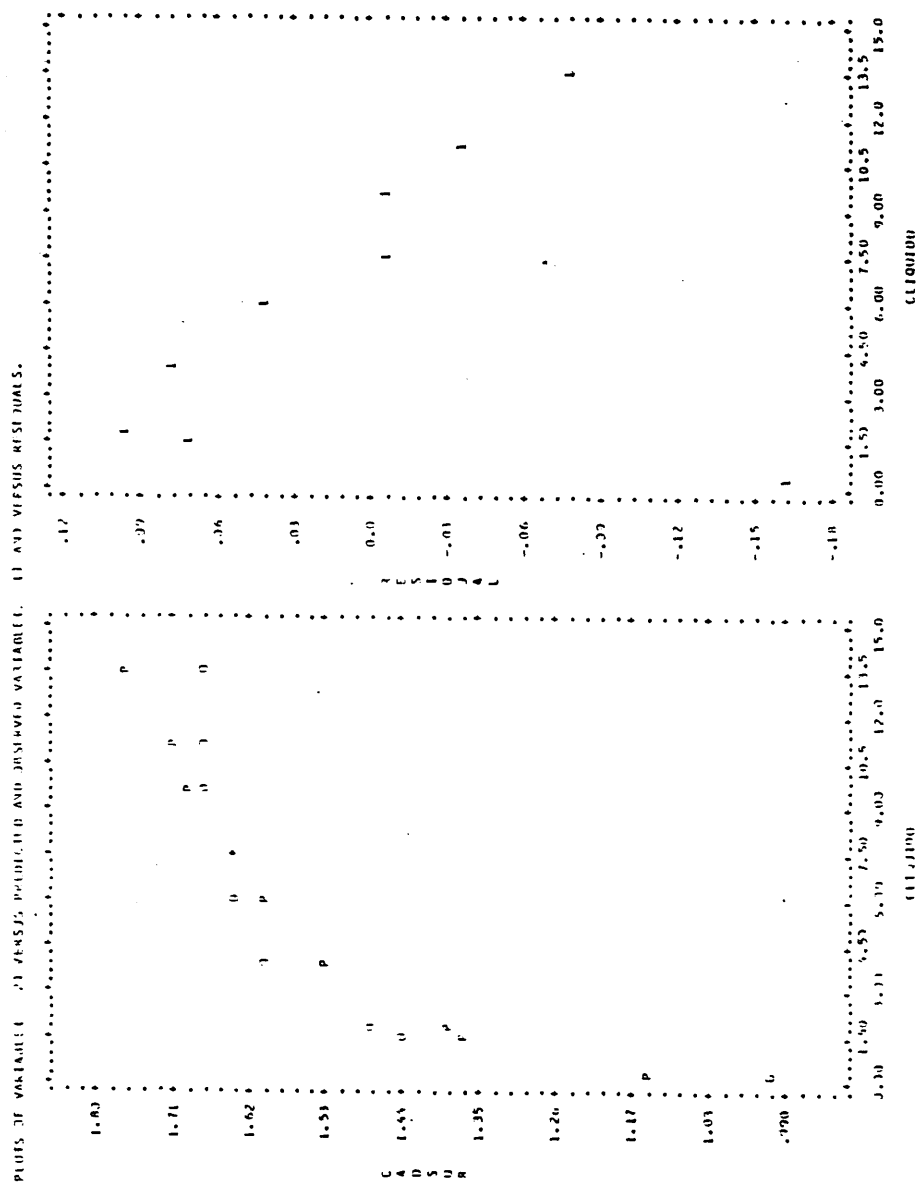


Figura A-5.- Ajuste del sistema SEPIOLITA/Cu(II) al modelo de

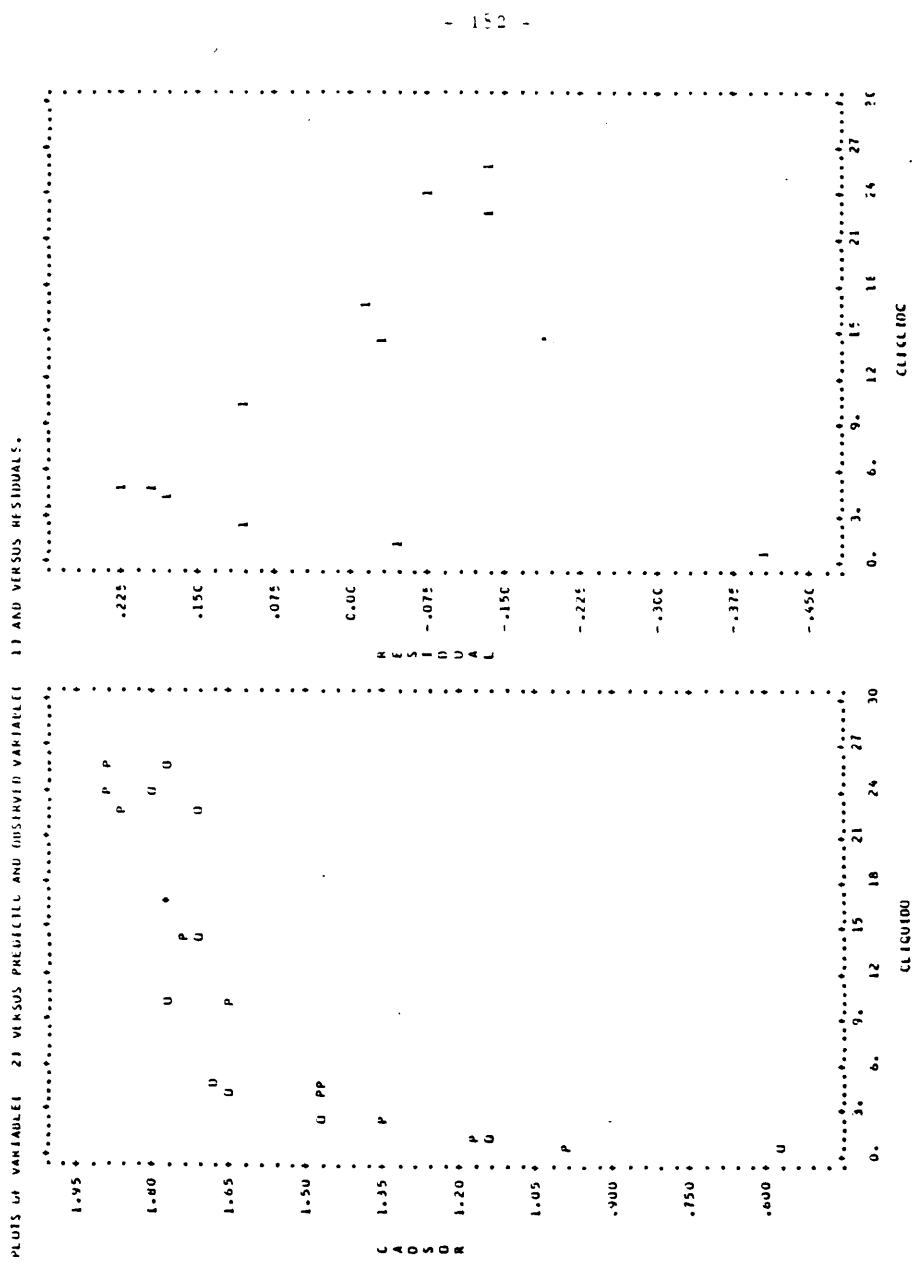


Figura A-6.- Ajuste del sistema SEPIOLITA/Cu(II) al modelo de adsorción de Prausnitz. pH: 5.6.

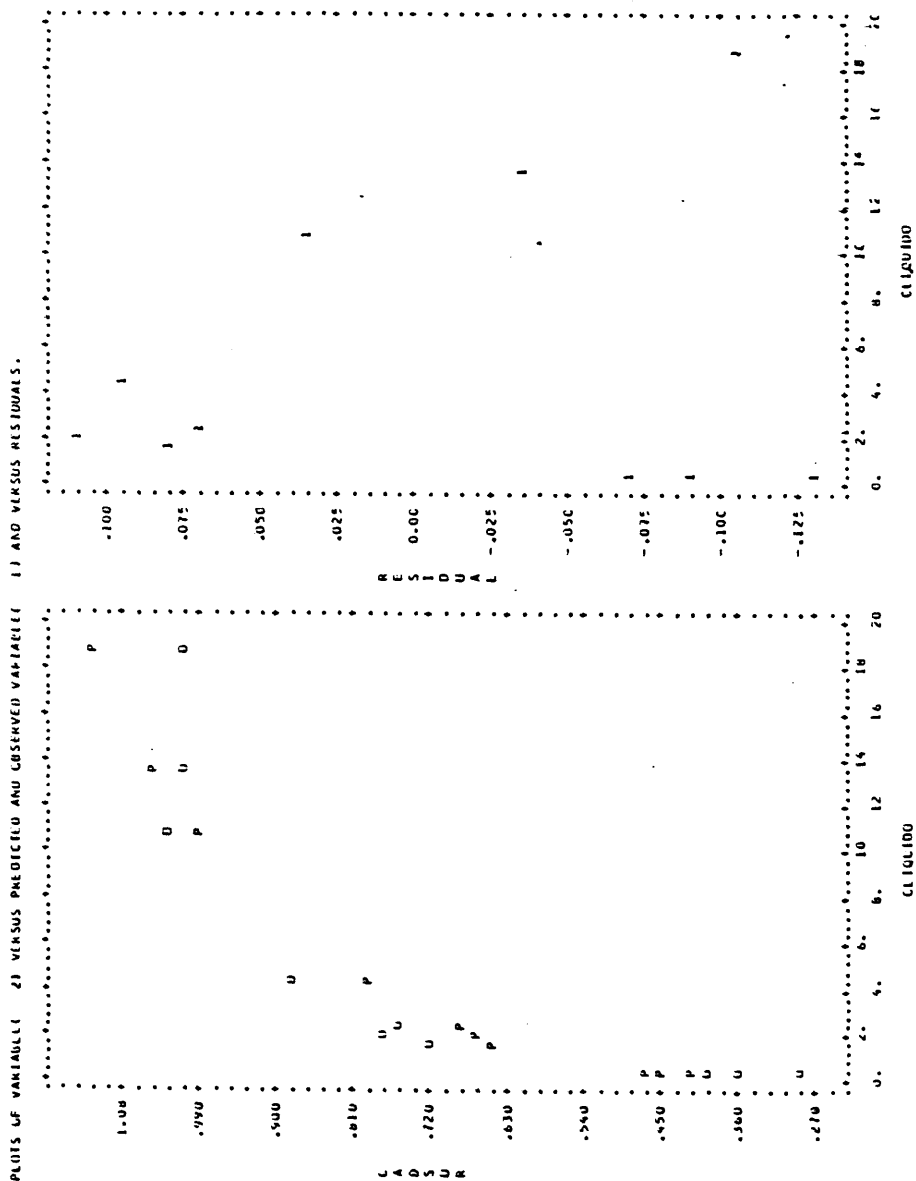


Figura A-7.- Ajuste del sistema SEPIOLITA/Cr(III) al modelo de absorcion de rausnitz. pH: 4,0.

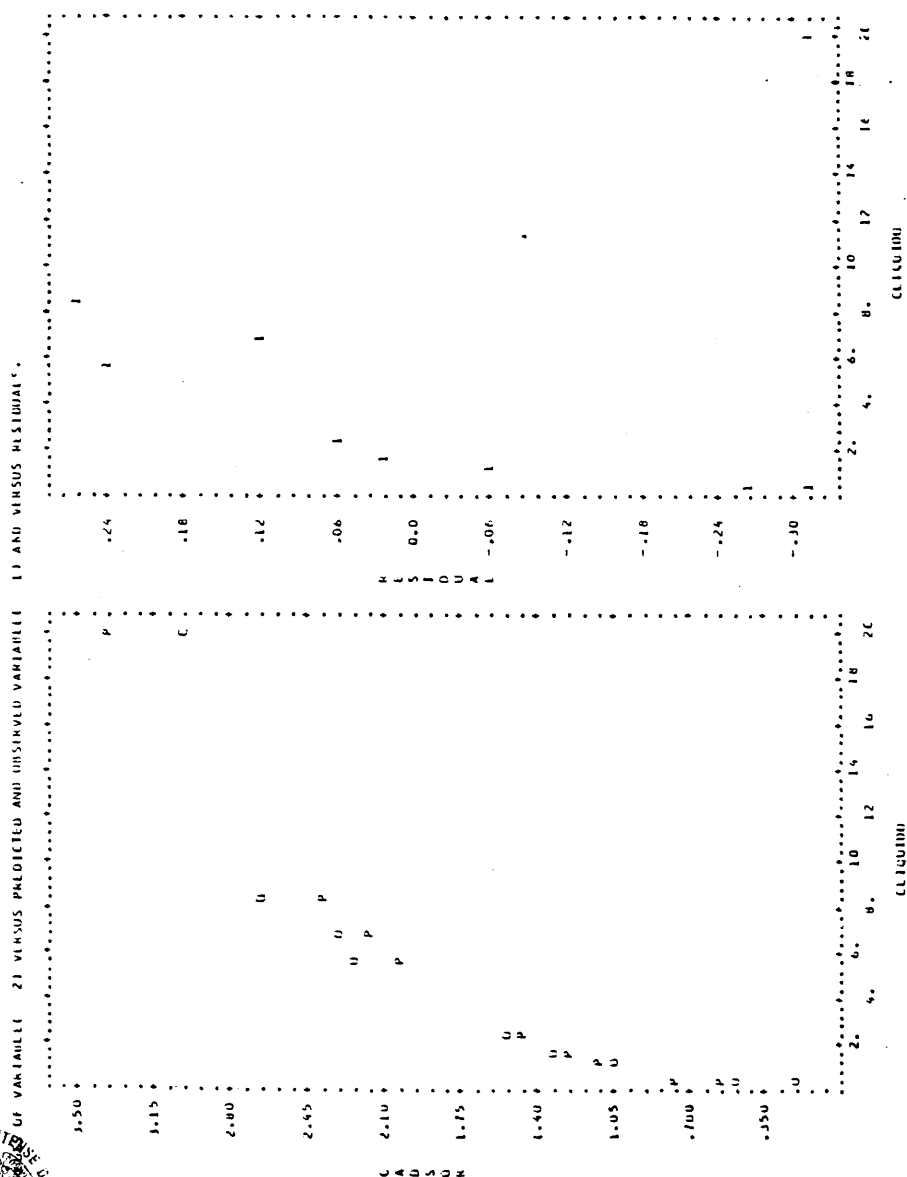


Figura A-5.- Ajuste del sistema SEPIOLITA Cr(III) al modelo de adsorción de Prausnitz. pH: 5.0.

